

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268118

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C08J 3/12  
C09D 7/12  
C09D201/00  
C09J 11/08  
C09J201/00  
// C09D179/00  
C09J179/00  
C08L101:00

(21)Application number : 2002-068151

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 13.03.2002

(72)Inventor : TAKAHASHI IKUO  
HASHIBA TOSHIBUMI  
HAYAKAWA KAZUHISA

## (54) CARBODIIMIDE-CONTAINING CURABLE REACTIVE PARTICLE, PRODUCTION METHOD AND USAGE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a curable reactive particle which contains of a carbodimide group only in the surface layer of the particle or in both the surface layer and the inside, without deforming a shape of mother particles of a thermoplastic resin, by using a carbodimide compound.

SOLUTION: The curable reactive particle comprises the mother particle of the thermoplastic resin having a functional group (A) and the carbodimide compound impregnated in the surface layer part of the particle or in both the surface layer part and the inside part (B), wherein the mother particle (A) and the carbodimide compound (B) are strongly bound by the crosslinking reaction of the functional group of the former compound with the carbodimide group of the latter generated by a heating process, and the production method thereof or the like are provided.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office .

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268118

(P2003-268118A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 J 3/12	C E R	C 0 8 J 3/12	C E R Z 4 F 0 7 0
	C E Z		C E Z 4 J 0 3 8
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	4 J 0 4 0
201/00		201/00	
C 0 9 J 11/08		C 0 9 J 11/08	

審査請求 未請求 請求項の数32 O L (全 51 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-68151 (P2002-68151)

(22) 出願日 平成14年3月13日 (2002.3.13)

(71) 出願人 000004374

日清紡織株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72) 発明者 高橋 郁夫

千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清  
紡織株式会社研究開発センター内

(72) 発明者 橋場 俊文

千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清  
紡織株式会社研究開発センター内

(74) 代理人 100106696

弁理士 河端 健二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボジイミド含有硬化型反応性粒子、その製造方法及び用途

## (57) 【要約】

【課題】 カルボジイミド化合物を使用して、熱可塑性樹脂の母粒子の形状を変形させずに、カルボジイミド基が本来有する反応性能を、粒子表層部のみ又は表層部と内部の領域に含有する硬化型反応性粒子を提供する。

【解決手段】 官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子 (A) と、その表層部のみ又は表層部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物 (B) とから構成される硬化型反応性粒子であって、母粒子 (A) とカルボジイミド化合物 (B) とは、加熱処理により生じる前者の官能基と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていることを特徴とする硬化型反応性粒子、及びそれらの製造方法などを提供した。

(2)

特開2003-268118

1

2

【特許請求の範囲】

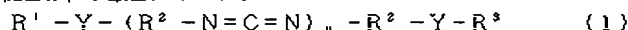
【請求項1】 官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子（A）と、その表面部のみ又は表面部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物（B）とから構成される硬化型反応性粒子であって、

母粒子（A）とカルボジイミド化合物（B）とは、加熱処理により生じる前者の官能基と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていることを特徴とする硬化型反応性粒子。

【請求項2】 母粒子（A）の平均粒径は、0.01～10.000μmであることを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

【請求項3】 母粒子（A）の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

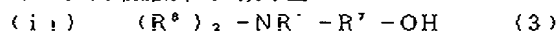
【請求項4】 前記官能基は、水酸基、カルボキシル基、



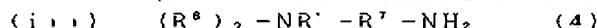
（式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1～4の有機残基を表し、同一或いは異なっても良く、 $R^2$  は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートとは異なる種類のものであっても良く、 $Y$  は、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表し、 $n$  は、平均重合度であって1～100の整数を表す。また、 $R^1 - Y$  及び  $Y - R^3$  は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままで良い）

【請求項8】 前記カルボジイミド樹脂は、カルボジイミド（ $-N(CN)-$ ）基を当量で50～500有することを特徴とする請求項7に記載の硬化型反応性粒子。

【請求項9】 前記カルボジイミド樹脂は、平均分子量※



（式中、 $R^6$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキル基）



（式中、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^7$  は、上記化学式（3）と同様の基を示す）で表されるジアルキルアミノアルキルアミンの残基の四級塩



（式中、 $R^8$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^9$  は、水素原子又はメチル基を、 $m$  は、2～30の整数をそれぞれ示す）で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ（アルキレンオキシド）の残基

【請求項12】 官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子（A）とカルボジイミド化合物（B）とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる水又は有機溶媒から選ばれた少なくとも一種の溶媒の存在下で、混合又は浸漬させ、後者が前者の表面部のみ又は表面部と内部の両域にまで含浸した状態とする第1の工程と、引き続いて加熱

＊基、アミノ基、又はチオール基から選ばれた少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

【請求項5】 前記熱可塑性樹脂は、官能基を当量で30～700有することを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

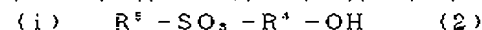
【請求項6】 前記熱可塑性樹脂は、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加縮合による重合体のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

【請求項7】 カルボジイミド化合物（B）は、次の化学式（1）で示されるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の硬化型反応性粒子。

※が200～1000、000であることを特徴とする請求項7に記載の硬化型反応性粒子。

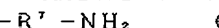
【請求項10】 前記カルボジイミド樹脂は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする請求項7に記載の硬化型反応性粒子。

【請求項11】 前記親水性セグメントは、前記化学式（1）において、 $R^1$  又は  $R^3$  は、次の化学式（2）～（5）で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする請求項10に記載の硬化型反応性粒子。



（式中、 $R^4$  は、1～10のアルキレン基を、 $R^5$  は、アルカリ金属をそれぞれ示す）で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基

★レン基を、 $R^7$  は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す）で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩



☆ミンの残基の四級塩

処理する第2の工程とからなることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項13】 前記母粒子（A）の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項14】 前記母粒子（A）は、予め、懸濁重合、乳化重合、分散重合又はシード重合法により得られた粒子であることを特徴とする請求項13に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項15】 第1の工程において、カルボジイミド

(3)

特開2003-268118

3

化合物(B)を水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒に溶解させて得られる溶液中に、母粒子(A)を浸漬することを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項16】 カルボジイミド化合物(B)の溶液濃度は、次の計算式で算出すると、5～60重量%であることを特徴とする請求項15に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

溶液濃度(重量%) =  $100 \times (\text{全溶液} - \text{溶媒}) / \text{全溶液}$

【請求項17】 前記溶媒は、水、水-低級アルコール混合物又はトルエンであることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項18】 母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)との混合比は、熱可塑性樹脂の母粒子(A)の官能基1当量に対して、カルボジイミド化合物(B)のカルボジイミド基が0.1～2.0当量であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項19】 第2の工程において、加熱処理温度は、10～200℃であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項20】 第2の工程において、加熱処理時間は、1～24時間であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項21】 前記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、又はチオール基から選ばれる少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項22】 前記熱可塑性樹脂は、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加縮合による重合体のいずれかであることを特徴とする請求項21に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項23】 カルボジイミド化合物(B)は、平均分子量が200～1000、000であるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項24】 カルボジイミド化合物(B)は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項25】 親水性セグメントは、前記化学式(1)において、 $R^1$ 又は $R^2$ は、前記化学式(2)～(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする請求項24に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項26】 さらに、第1の工程において、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)以外に、分散剤、酸化防止剤、安定剤、又は乳化剤から選ばれる少なくと

4

も1種の化合物を添加することを特徴とする請求項12に記載の硬化型反応性粒子の製造方法。

【請求項27】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなる架橋剤。

【請求項28】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなる耐加水分解安定剤。

【請求項29】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなる熱可塑性樹脂硬化剤。

【請求項30】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなる接着剤。

【請求項31】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなるコーティング剤又は塗料。

【請求項32】 請求項1～11のいずれかに記載の硬化型反応性粒子を用いてなる電気電子分野の増強材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カルボジイミド含有硬化型反応性粒子、その製造方法及びそれを用いる用途に関し、さらに詳しくは、官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子(A)と、その表面部のみ又は表面部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物(B)とから構成される硬化型反応性粒子、その製造方法及びそれを用いる用途に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、 $-N=C=N-$ という構造を有するカルボジイミドは、カルボジイミド基の高い反応性を利用して、エステル基を含有する化合物の耐加水分解安定剤やカルボジイミド基と反応し得る基であるカルボキシル基を有する樹脂、たとえばア(メタ)クリル樹脂の架橋剤として広く使用されている。また、そのカルボジイミド樹脂の用途の応用としても、例えば、特開平10-60272号公報や特開平10-30024号公報などには、塗料、接着剤、コーティング剤等の様々な分野が提案され、それらの分野では既に実用化されている。

【0003】しかしながら、これらのカルボジイミド含有組成物を使用して架橋させる場合、その殆どの相手樹脂は、溶融樹脂溶液であるか、ペースト状樹脂であるか、エマルジョン樹脂かであり、固体粒子そのものを硬化させることは、非常に手間がかかり困難である。

【0004】また、特開平2000-155441号公報のように、溶融混練等でカルボジイミド化合物との反応により架橋構造を有するポリオレフィン系樹脂粒子をつくる検討もなされているが、耐熱性、耐薬品性を満足する十分な粒子は、まだ見出されていない。一般にポリマー粒子を製造する場合、(i)公知の通り塊状重合法や溶液重合法等により得られた樹脂を粉碎、分級を行うことによって目的の粒子を得るか、(ii)懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法、これらをベースにしたシード法などのように重合段階で適度な粒子を得る方法の

2つに大きく大別される。従来、硬化粒子を得る場合、両者とも架橋性ビニル系モノマーや、及びポリマーを添加することによって、耐熱性、耐薬品性を向上させるか、また、エポキシ樹脂等のビニル系以外の架橋性モノマー及びポリマーを使用して、耐熱性及び耐溶剤性を向上させているのが殆どである。

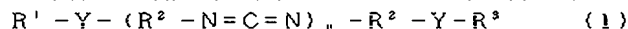
[0005]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、カルボジイミド化合物を使用して、熱可塑性樹脂の母粒子の形状を変形させずに、カルボジイミド基が本発明する反応性能を、粒子表面部のみ又は表層部と内部の領域に含有する硬化型反応性粒子を提供することにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、カルボジイミド基と反応し得る基（例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基等）を含有する熱可塑性樹脂の粒子を、その粒子とは非溶剤であるがカルボジイミド樹脂の溶剤である水又は有機溶媒の存在下で、カルボジイミド樹脂と混合し加熱反応させることにより、得られた架橋粒子は、耐熱性及び耐溶剤性を兼ね備え、さらに、得られた粒子内部及び表面に少なくともカルボジイミド基を１個以上持つ機能性反応粒子であることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて、完成するに至ったものである。

【０００７】すなわち、本発明の第１の発明によれば、官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子（Ａ）と、その表層部のみ又は表層部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物（Ｂ）とから構成される網化型反応性粒子\*



(式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1~40の有機残基を表し、同一或いは異なっても良く、 $R^2$  は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良く、 $Y$ は、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表し、 $n$ は、平均重合度であって1~100の整数を表す。また、 $R^1-Y$ 及び $Y-R^2$ は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままで良く)

また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂は、カルボジイミド（-N-CN）基を当量で50～500有することを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。さらに、本発明の第9の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド



(式中、 $R^0$  は、炭素数 1~4 の低級アルキル基を、 $R^1$  は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す)  
 $R^2$  は、炭素数 1~10 のアルキレン基又はオキシアルキル基で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩  
 $(i, j) = (1, 1), (1, 2), (2, 2), (1, 3), (2, 3), (3, 3), (1, 4), (2, 4), (3, 4), (4, 4)$ 、 $(R^0), -NR^1, -R^2, -NH_2$ 、(4)



\*であって、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)とは、加熱処理により生じる前者の官能基と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

【０００８】また、本発明の第２の発明によれば、第１の発明において、母粒子（Ａ）の平均粒径は、０．０１～１０、０００μmであることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。さらに、本発明の第３の発明によれば、第１の発明において、母粒子（Ａ）の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

【０００９】本発明の第４の発明によれば、第１の発明において、前記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、又はチオール基から選ばれる少なくとも１つの活性水素基であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。また、本発明の第５の発明によれば、第１の発明において、前記熱可塑性樹脂は、官能基が当量で３０～７００有することを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。さらに、本発明の第６の発明によれば、第１の発明において、前記熱可塑性樹脂は、スチレン系重合体、（メタ）アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加縮合による重合体のいずれかであることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

【００１０】本発明の第７の発明によれば、第１の発明において、カルボジイミド化合物（Ｂ）は、次の化学式（１）で示されるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

※ミド樹脂は、平均分子量が200~100,000であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

【００１１】本発明の第１０の発明によれば、第７の発明において、前記カルボジイミド樹脂は、少なくとも一重の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。また、本発明の第１１の発明によれば、第１０の発明において、前記親水性セグメントは、前記化学式（１）において、 $R^1$  又は  $R^2$  は、次の化学式（２）～（５）で表される残基の少なくとも一重であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。



(式中、 $R^1$  は、1~10のアリレン基を、 $R^2$  は、アルカリ金属をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基



★レン基を、R' は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す）  
で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩

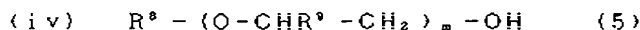


(5)

特開2003-268118

8

(式中、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、上記化学式(3)と同様の基を示す)で表されるジアルキルアミノアルキルア\*



(式中、 $R^9$  は、炭素数1~4の低級アルキル基を、 $R^9$  は、水素原子又はメチル基を、 $m$  は、2~30の整数をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキサイド)の残基

【0012】一方、本発明の第12の発明によれば、官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒の存在下で、混合又は浸漬させ、後者が前者の表層部のみ又は表層部と内部の両域にまで含浸した状態とする第1の工程と、引き続き加熱処理する第2の工程とからなることを特徴とする第1~11のいずれかの発明の硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。また、本発明の第13の発明によれば、第12の発明において、前記母粒子(A)の形態は、真球状又は略球状であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。さらに、本発明の第14の発明によれば、第13の発明において、前記母粒子(A)は、予め、懸濁重合、乳化重合、分散重合又はシード重合法により得られた粒子であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

【0013】本発明の第15の発明によれば、第12の発明の第1の工程において、カルボジイミド化合物(B)を水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒に溶解させて得られる溶液中に、母粒子(A)を浸漬することを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。また、本発明の第16の発明によれば、第15の発明において、カルボジイミド化合物(B)の溶液濃度は、次の計算式で算出すると、5~60重量%であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

$$\text{溶液濃度(重量\%)} = 100 \times (\text{全溶液} - \text{溶媒}) / \text{全溶液}$$

さらに、本発明の第17の発明によれば、第12の発明において、前記溶媒は、水、水-低級アルコール混合物又はトルエンであることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

【0014】本発明の第18の発明によれば、第12の発明において、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)との混合比は、熱可塑性樹脂の母粒子(A)の官能基1当量に対して、カルボジイミド化合物(B)のカルボジイミド基0.1~2.0当量であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。また、本発明の第19の発明によれば、第12の発明の第2の工程において、加熱処理温度は、10~200℃であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供され

\* ミンの残基の四級塩

る。さらに、本発明の第20の発明によれば、第12の発明の第2の工程において、加熱処理時間は、1~24時間であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

【0015】本発明の第21の発明によれば、第12の発明において、前記官能基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、又はチオール基から選ばれる少なくとも1つの活性水素基であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。また、本発明の第22の発明によれば、第21の発明において、前記熱可塑性樹脂は、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、又は付加重合による重合体のいずれかであることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。さらに、本発明の第23の発明によれば、第12の発明において、カルボジイミド化合物(B)は、平均分子量が200~1000、000であるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

【0016】本発明の第24の発明によれば、第12の発明において、カルボジイミド化合物(B)は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。また、本発明の第25の発明によれば、第24の発明において、親水性セグメントは、前記化学式(1)において、 $R^1$  又は  $R^2$  は、前記化学式(2)~(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。さらに、本発明の第26の発明によれば、第12の発明において、さらに、第1の工程において、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)以外に、分散剤、酸化防止剤、安定剤、又は乳化剤から選ばれる少なくとも一種の化合物を添加することを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法が提供される。

【0017】またさらに、本発明の第27~32の発明によれば、第1~11のいずれかの発明の硬化型反応性粒子を用いてなる架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、又は電気電子分野の補強材が提供される。

【0018】本発明は、上記した如く、官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子(A)と、その表層部のみ又は表層部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物(B)とから構成される硬化型反応性粒子であって、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)とは、加熱処理により生じる前者の官能基と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていることを特徴とする硬化型反応性粒子、及びそれらの製造方法などに

9

係わるものであるが、その好ましい態様としては、次のものが包含される。

【0019】(1)第1の発明において、硬化型反応性粒子は、半硬化粒子であることを特徴とする硬化型反応性粒子。

(2)第1の発明において、母粒子(A)の形態は、異形粒子(非球状)であることを特徴とする硬化型反応性粒子。

(3)前記母粒子(A)は、予め、塊状重合、溶液重合又は滴下法により得られた粒子であることを特徴とする上記(2)の発明に係る硬化型反応性粒子の製造方法。

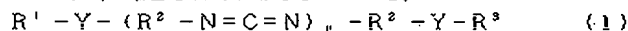
(4)第12の発明において、前記溶媒は、ジメチルホルムアミド(DMF)、テトラヒドロフラン(THF)、メチルエチルケトン(MEK)、メチルイソブチルケトン(MIBK)、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジクロロメタン又はテトラクロロエチレンであることを特徴とする硬化型反応性粒子の製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、項目毎に詳細に説明する。

#### 1. 硬化型反応粒子

本発明の硬化型反応粒子は、官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子(A)と、その表層部のみ又は表層部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物(B)とから構成される硬化型反応性粒子であって、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)とは、加熱処理により生じる前者の官能基(すなわち反応基)と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていること\*



【0024】式中、 $R^1$ 及び $R^3$ は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1~40の有機残基を表し、同一或いは異なっても良く、 $R^2$ は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良く、Yは、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表し、nは、平均重合度であって1~100の整数を表す。また、 $R^1-Y$ 及び $Y-R^3$ は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままでも良い。

【0025】さらに、説明すると、前記化学式(1)において、 $R^1$ 又は $R^3$ は、イソシアネート基と反応する官能基又は結合を有する化合物より表される残基からなる一種以上のセグメントである。そのイソシアネート基と反応する官能基又は結合の代表的なものを例示すると、

- (a) 水酸基  $-OH$  ( $H_2O$ 含む)
- (b)メルカプト基  $-SH$
- (c)アミノ基  $-NH_2$

(6)

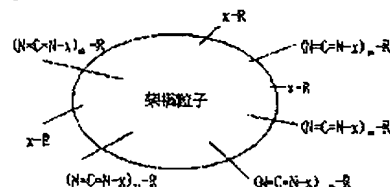
特開2003-268118

10

\*を特徴とするものである。その硬化型反応性粒子は、概念的に化学的な構造で示せば、次のような構造のものである。

【0021】

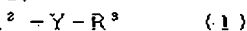
【化1】



【0022】上記の化学式中において、nは、ランダムであり、ポリカルボジイミド樹脂一分子中のカルボジイミド基のいくつかは(少なくとも一つは)、粒子内部又は表面(表層部)と結合している。また、末端Rをイソシアネート等の反応基としてしているものは、末端基とも反応可能である。さらに、カルボジイミド樹脂の種類により、適宜、熱可塑性樹脂の粒子表面(表層部)に多くのカルボジイミド基を付加することができ、また、粒子表面(表層部)のみに架橋させることもできる。また、硬化型反応粒子は、硬化した反応粒子でも、半硬化状態の反応粒子、すなわち半硬化反応粒子であってもよい。

【0023】2. カルボジイミド化合物(B)

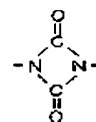
本発明の上記の硬化型反応粒子に係るカルボジイミド化合物(B)は、次の化学式(1)で示されるカルボジイミド樹脂(又はポリカルボジイミド樹脂)が用いられる。



- (d) カルボキシル基  $-COOH$
- (e) イソシアネート基  $-NCO$
- (f) ウレタン結合  $-NHCOO-$
- (g) 尿素結合  $-NHCONH-$
- (h) アミド結合  $-NHCO-$
- (i) カルボジイミド結合  $-N(CN)-$
- (j) イソシアネート2重化結合

【0026】

【化2】



【0027】等が挙げられる。さらに、具体的にイソシアネート基と反応する代表的な化合物のみを例示すると、(a)水酸( $-OH$ )基含有化合物では、(i)メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等

50





(8)

特開2003-268118

13

シラン、アミノメチルエトキシジエチルシラン、アミノエチルジメトキシメチルシラン、アミノエチルメトキシジメチルシラン、アミノエチルジエトキシメチルシラン、アミノエチルエトキシジメチルシラン、アミノエチルジメトキシエチルシラン、アミノエチルメトキシジエチルシラン、アミノエチルジエトキシエチルシラン、アミノエチルエトキシジエチルシラン、アミノプロピルジメトキシメチルシラン、アミノプロピルメトキシジメチルシラン、アミノプロピルジエトキシメチルシラン、アミノプロピルエトキシジメチルシラン、アミノプロピルジメトキシエチルシラン、アミノプロピルメトキシジエチルシラン、アミノプロピルジエトキシエチルシラン、アミノプロピルエトキシジエチルシラン、アミノメチルフェニルジメチルシラン、ジエチルアミン、ジエタノールアミン、ジ $n$ -プロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、 $N$ -メチルエタノールアミン、 $N$ -エチルエタノールアミン等の脂肪族又は芳香族アミン含有化合物；(i i) ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジ20 アクリレートとジエチルアミンの付加物、トリメチロールプロパントリアクリレートとジエチルアミンの付加物等のアルキルアミノアクリレート類；(i i i) (メタ)アクリルアミド、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ -メチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ -ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジエチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチル- $p$ -スチレンスルホンアミド、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、 $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、 $N$ -[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、 $N$ -[2-(メタ)アクリロイルオキシエチレン]ピロリジン、 $N$ -[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-( $N$ 、 $N$ -ジメチルアミノ)スチレン、4-( $N$ 、 $N$ -ジエチルアミノ)スチレン、4-ビニルピリジン、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ジメチルアミノブチルビニルエーテル、4-ジエチルアミノブチルビニルエーテルおよび6-ジメチルアミノヘキシルビニルエーテル等のアルキルアミノアルキルビニルエーテル類等が挙げられる。また、(i v) アミノ基を含有した高分子類等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0030】(d) カルボキシル基含有化合物では、(i) 酢酸、酪酸、プロピオン酸、イソ吉草酸、ヘキサ酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸類；(i i) シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸

10

20

30

40

50

14

類；(i i i) 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、3-アクリロイルオキシプロピルフタル酸等のエステル基を有する有機カルボン酸類；(i v) 安息香酸、トルイル酸、サリチル酸等の炭素環カルボン酸類；(v) フランカルボン酸、チオフエンカルボン酸、ピリジンカルボン酸等の複素環カルボン酸類；(v i) アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなど各種の不飽和モノないしジカルボン酸類又は不飽和二塩基酸類；(v i i) 無水酢酸、無水コハク酸、無水フタル酸などのカルボン酸由来の酸無水物類；(v i i i) ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等の高分子カルボン酸類等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0031】(e) イソシアネート基含有化合物では、(i) シクロヘキシルイソシアネート、 $n$ -デシルイソシアネート、 $n$ -ウンデシルイソシアネート、 $n$ -ドデシルイソシアネート、 $n$ -トリデシルイソシアネート、 $n$ -テトラデシルイソシアネート、 $n$ -ペンタデシルイソシアネート、 $n$ -ヘキサデシルイソシアネート、 $n$ -ヘプタデシルイソシアネート、 $n$ -オクタデシルイソシアネート、 $n$ -エイコシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ナフチルイソシアネート等が挙げられ、また、(i i) カルボジイミド化樹脂に使用されるようなイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0032】また、(f) ~ (j) のイソシアネート基と反応する代表的な結合基を有する化合物は、上記(a) ~ (e) で記述したような化合物と各種イソシアネート化合物とを加熱(又は触媒存在下で加熱)して重合反応することを得ることができる。尚、イソシアネート基と反応する代表的な化合物は、上記(a) ~ (j) に記載のものに限らず、イソシアネート基と反応する官能基又は結合を有する化合物(例えば酸無水物類や不飽和2重結合を有する化合物等)であれば、特に制限は無く、2種以上を併用しても良い。また、前記化学式

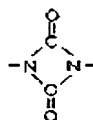
(1) において、 $R^1$  又は  $R^2$  は、上記(a) ~ (j) の官能基又は結合を有する化合物より表される残基であれば、 $Y$  の結合は、

【0033】

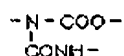
【化3】

15

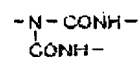
- (a') クレタン結合  $-\text{NHCOO}-$   
 (b') チオクレタン結合  $-\text{NHCSO}-$   
 (c') 尿素結合  $-\text{NHCONH}-$   
 (d') アミド結合  $-\text{NHCO}-$   
 (e') カルボジイミド結合  $-\text{NCN}-$  (総称下)  
 イソシアネート 2 量化結合



- (f') アロファネート結合



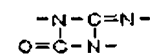
- (g') ビュレット結合



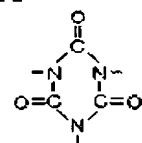
- (h') アシル尿素結合



- (i') ウレトニイミン結合



- (j') イソシアネート 3 量化結合



【0034】等が挙げられる。前記の化学式(1)で示されるカルボジイミド樹脂は、平均分子量が、200~1000、000であり、好ましくは、500~500、000である。

【0035】また、本発明に係る上記のカルボジイミド化合物(カルボジイミド樹脂)を製造するための原料のイソシアネートとしては、イソシアネート基を少なくとも2個以上有するイソシアネートが挙げられ、好ましくは二官能のイソシアネート、ヘキサメチレンメチレンジイソシアネート(HDI)と略称することもある)、水添キシリレンジイソシアネート(HXDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMHI)、1, 12-ジイソシアネートドデカン(DDI)、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI)、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMXDI)、イソボルンジイソシアネート(IPDI)、2, 4, 6-トリイソプロピルフェニルジイソシアネート(TIDDI)、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、水添トリレンジイソシアネート(HTDI)等から選ばれる1種又は2種以上のイソシアネートである。

(9)

特開2003-268118

16

【0036】さらに、本発明に係るカルボジイミド化合物を製造するには、先ず、上記のイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造する。そのカルボジイミド化触媒としては、カルボジイミド化できる触媒であれば特に限定されないが、有機リン系化合物が好適であり、特に活性の面でフォスフォレンオキシド類が好ましい。具体的には、3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、3-メチル-1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1, 3-ジメチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-エチル-2-フォスフォレン-1-オキシド、1-メチル-2-フォスフォレン-1-オキシド及びこれらの二重結合異性体を例示することができ、中でも工業的に入手可能な3-メチル-1-フェニル-2-フォスフォレン-1-オキシドが好ましい。尚、カルボジイミド化触媒の添加時期は、加熱前、加熱途中、加熱後など特に指定は無いが安全的観点から比較的低温時に添加するのが好ましい。

【0037】また、前記したように、本発明に係るカルボジイミド化合物を製造するには、先ず、上記のイソシアネートをカルボジイミド化触媒の存在下で加熱することにより製造する。その場合には、無溶媒下で合成を行なっても良いし、溶媒下で行っても良い。また、反応途中で溶媒を添加しても良い。その場合は使用用途に応じて適宜選択すれば良い。その具体的な溶媒としては、代表的なものを例示すると、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ニトロプロベン、ニトロベンゼン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の窒素、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。合成時にイソシアネート基及びカルボジイミド基に支障を与えないものであれば特に制限されることは無く、重合方法の用途に合った溶媒を適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0038】さらに、合成終了後、カルボジイミド樹脂

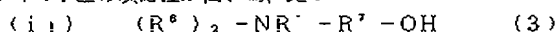
(10)

特開2003-268118

17

18

末端を、次に記述する水性化セグメント等で封止していれば、稀釈剤として上記溶媒のほか、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘブタノール、2-ヘブタノール、3-ヘブタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類等も使用可能である。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。但し、稀釈の際はカルボジイミド基の反応性が高い為、比\*



(式中、 $R^6$  は、炭素数1~4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1~10のアルキレン基又はオキシアルキレン基を、 $R^7$  は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩。このジアルキルアミノアルコールとしては、例えば2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3\*



(式中、 $R^6$  及び $R^7$  及び $R^7$  は、上記化学式(3)と同様の基を示す)で表されるジアルキルアミノアルキルアミンの残基の四級塩。このジアルキルアミノアルキルアミンとしては、3-ジメチルアミノ-n-プロピルアミン、3-ジエチルアミノ-n-プロピルアミン、2\*



(式中、 $R^8$  は、炭素数1~4の低級アルキル基を、 $R^9$  は、水素原子又はメチル基を、mは、2~30の整数をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも1つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキシサイド)の残基。このポリ(アルキレンオキシサイド)として、例えばポリ(エチレンオキシサイド)モノメチルエーテル、ポリ(エチレンオキシサイド)モノエチルエーテル、ポリ(エチレンオキシサイド・プロピレンオキシサイド)モノメチルエーテル、ポリ(エチレンオキシサイド・プロピレンオキシサイド)モノエチルエーテル等が挙げられ、ポリ(エチレンオキシサイド)モノメチルエーテルが好ましい。

【0044】3. 熱可塑性樹脂の母粒子(A)及びその作製方法

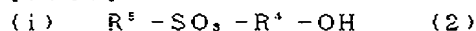
本発明に係る官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子

(A)の作製方法は、カルボジイミド基と反応し得る官能基(具体的には水酸基、カルボキシル基、アミノ基、

\* 較的低温であることが好ましい。

【0039】一方、近年環境の配慮から、本発明に係るカルボジイミド化合物には、水溶性のポリカルボジイミドも、好ましく用いられる。そのような水溶性のポリカルボジイミドは、前記の化学式(1)において、例えば、 $R^1$  又は $R^2$  が、親水性セグメントとして次で示される残基の少なくとも一種が用いられる。

【0040】



(式中、 $R^4$  は、1~10のアルキレン基を、 $R^5$  は、アルカリ金属をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基。このアルキルスルホン酸塩としては、例えばヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウムやヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられ、ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムが好ましい。

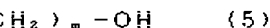
【0041】

20\* (式中、 $R^6$  は、炭素数1~4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1~10のアルキレン基又はオキシアルキレン基を、 $R^7$  は、四級化剤由来の基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩。このジアルキルアミノアルコールとしては、例えば2-ジメチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、3\*

【0042】

★ (ジエチルアミノ)エチルアミン等が挙げられ、特に3-ジメチルアミノ-n-プロピルアミンが好ましい。尚、四級化剤として、ジメチル硫酸やp-トルエンスルホン酸メチル等が挙げられる。

【0043】



チオール基等の活性水素基など)を持った熱可塑性樹脂及び粒子の作製方法が挙げられ、例えば、(1)一般的な塊状重合、溶液重合により得られた溶液樹脂を粉碎、分級して熱可塑性樹脂及び粒子を得る方法、(2)上記重合法から滴下して樹脂及び粒子(球状粒子含む)を得る方法、(3)水溶液中で行う乳化もしくは懸濁重合により樹脂及び粒子(球状含む)を得る方法、(4)また、上記(3)とシード法等を組み合わせる樹脂及び粒子を得る方法、(5)非水溶媒中又は水との混合溶媒中での分散重合法によって樹脂及び粒子(主に球状)を得る方法、(6)また、上記(5)とシード法等を組み合わせる樹脂及び粒子を得る方法、(7)押し出し成形機などによりペレット状にした樹脂及び粒子やフィルム状樹脂、(8)射出成形機などから得られた成形品、等が挙げられるが、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂粒子の官能基の量、樹脂及び粒子径、成形品厚み等条件を満たしている組成物及び粒子であれば、どんな方

(11)

特開2003-268118

19

法で作製しても良い。尚、熱可塑性樹脂の母粒子(A)の作製方法において、上記重合法により得られた粒子は、予め架橋構造を有している粒子であっても特に差し支えなく、本発明の硬化型反応性粒子の製造に用いることができる。

【0045】本発明に係る熱可塑性樹脂の母粒子(A)は、カルボジイミド基と反応し得る官能基、具体的には水酸(-OH)基、カルボキシル(-COOH)基、アミノ(-NH<sub>2</sub>)基、チオール基(-SH)等の活性水素基を持った熱可塑性樹脂の粒子である。

【0046】上記の熱可塑性樹脂の母粒子は、平均分子量が、重畳平均で1000~3,000,000程度であり、粒子が、球状粒子であれば3000~500,000程度である。

【0047】上記の熱可塑性樹脂は、例えば、スチレン系重合体、(メタ)アクリル系重合体、他のビニル系重合体の付加重合による共重合体、水素移動重合による重合体、ポリ縮合による重合体、付加縮合による重合体などが挙げられる。

【0048】その主成分となる共重合可能な原料単量体としては、その具体的に代表的なものを例示すると、

(i) スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクタシルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類、(ii) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、α-クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルの如き(メタ)アクリル酸エステル類、(iii) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、(iv) アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの(メタ)アクリル酸誘導体、(v) ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、(vi) ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンなどのビニルケトン類、(vii) N-ビニルピロリド、N-ビニルカルバ

20

ゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、(viii) ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、又はアクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピルなどのフッ素アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられ、これらは単独で使用しても良いし、また、2種類以上を併用しても良い。

【0049】カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのカルボキシル基を有するラジカル重合性単量体としては、具体的に代表的なものを例示すると、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸モノブチル、マレイン酸モノブチルなど各種の不飽和モノないしジカルボン酸類又は不飽和二塩基酸類等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0050】また、カルボジイミド基と反応し得る官能基としての水酸基を有するラジカル重合性単量体としては、具体的に代表的なものを例示すると、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系単量体、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリル系化合物類、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の各種ヒドロキシアルキルビニルエーテル類、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等の各種アリル化合物等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0051】さらに、水酸基を有するポリマーとしては、具体的に代表的なものを例示すると、ポリビニルアルコール(PVA)等の完全けん化、および部分けん化樹脂、酢酸ビニルとその他のビニル単量体との共重合体とからなる酢酸エステル含有ポリマーのけん化樹脂等の水酸基含有熱可塑性樹脂が挙げられ、これらを用いてもよい。

【0052】また、カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのアミノ基を有するラジカル重合性単量体及び化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、(メタ)アクリルアミド、α-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル-p-スチレンスルホンアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、

21

N, N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]ピペリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチレン]ピロリジン、N-[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]モルホリン、4-(N, N-ジメチルアミノ)スチレン、4-(N, N-ジエチルアミノ)スチレン、4-ビニルピリジン、2-ジメチルアミノエチルビニルエーテル、2-ジエチルアミノエチルビニルエーテル、4-ジメチルアミノブチルビニルエーテル、4-ジエチルアミノブチルビニルエーテルおよび6-ジメチルアミノヘキシルビニルエーテル等が挙げられ、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0053】さらに、カルボジイミド基と反応し得る官能基としてのチオール(メルカプト)基を有するラジカル重合性単量体又は化合物としては、具体的に代表的なものを例示すると、2-プロペン-1-チオール、3-ブテン-1-チオール、4-ペンテン-1-チオール、(メタ)アクリル酸2-メルカプトエチル、(メタ)アクリル酸2-メルカプト-1-カルボキシエチル、N-(2-メルカプトエチル)アクリルアミド、N-(2-メルカプト-1-カルボキシエチル)アクリルアミド、N-(2-メルカプトエチル)メタクリルアミド、N-(4-メルカプトフェニル)アクリルアミド、N-(7-メルカプトナフチル)アクリルアミド、マイレン酸モノ2-メルカプトエチルアミド等の不飽和二重結合を有するメルカプト(チオール)基含有単量体又は化合物、テトラメチレンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、オクタメチレンジチオール、デカメチレンジチオール等の2官能基以上を有する化合物とチオール(メルカプト)基と反応し得る反応基を含有し、 $C=C$ -不飽和二重結合を有した単量体との架橋反応を有した化合物等が挙げられるが、これらは、単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また、チオール(メルカプト)基を有するポリビニルアルコール変性体等のチオール(メルカプト)基を含有した熱可塑性樹脂等も挙げられる。

【0054】また、共重合体にカルボキシル基や水酸基やアミノ基やチオール(メルカプト)基などの複合基を導入したい場合は、前記した各種の反応基を含有した単量体を併用することによって多官能共重合体にすれば良い。更にカルボジイミド樹脂の添加量や反応温度や条件を調整することでカルボジイミド基を含めた多官能樹脂粒子ができる。

【0055】一方、本発明に係る熱可塑性樹脂の製造に用いられ、ラジカル重合をする際に使用する重合開始剤としては、公知のラジカル重合開始剤を使用できる。具体的に代表的なものを例示すると、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム

(12)

10

20

30

40

50

特開2003-268118

22

等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスメチルブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル等のアゾ系化合物等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0056】また、カルボジイミド基と反応可能な熱可塑性樹脂粒子を作製する場合、前記に記述してあるように様々な合成方法、重合方法が用いられるが、塊状重合等のように無溶媒化での合成はもちろん、溶液重合等のような溶媒下での合成を挙げることができる。その具体的な重合溶媒として代表的なものを例示すると、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2, 2-ジメチルブタン、2, 3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2, 2, 3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；辛酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の窒素、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。特に制限されることは無く、重合方法の用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0057】さらに、粒子を作製する場合は、使用可能な重合方法に応じて(高分子)分散剤、安定剤、乳化剤及び界面活性剤等を適宜選択し使用しても良い。それら

23

について、具体的に代表的なものを例示すると、分散剤及び安定剤としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ビニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリスチレン誘導体；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポチエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリル酸誘導体；ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル誘導体；セルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル等のポリ酢酸ビニル誘導体；ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ-2-メチル-2-オキサゾリン等の含窒素ポリマー誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン誘導体等の各種疎水性又は親水性の分散剤、安定剤が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また、乳化剤（界面活性剤）としては、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等のカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0058】また、樹脂又は粒子を作製する場合は、使用する用途に応じて少量の架橋剤を使用しても、特に差し支えない。具体的に代表的なものを例示すると、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,4-ブタン

(13)

10

20

30

40

50

特開2003-268118

24

ジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、グリセロールアクロキシジメタクリレート、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホン等の化合物が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0059】4. 硬化型反応性粒子の作製方法

本発明の硬化型反応性粒子の作製方法としては、まず、カルボジイミド基と反応し得る官能基を含有する熱可塑性樹脂又はその粒子を作製し、該樹脂又は粒子が溶解しない溶媒中で、その溶媒に溶解可能なポリカルボジイミド樹脂を添加し、加熱、反応させて粒子の形状を変形させることなく半硬化～硬化型反応性粒子を得るものであり、言い替えると、その官能基を有する熱可塑性樹脂の母粒子（A）とカルボジイミド化合物（B）とを、前者の非溶剤であるが後者の溶剤となる水又は有機溶媒から選ばれた少なくとも一種の溶媒の存在下で、混合又は浸漬させ、後者が前者の表層部のみ又は表層部と内部の領域にまで含浸した状態とする第1の工程と、引き続き加熱処理する第2の工程とからなることを特徴とするものである。このようにして、半硬化～硬化の反応性粒子が得られる。なお、上記の第1の工程において、母粒子（A）とカルボジイミド化合物（B）以外に、所望に応じて、分散剤、酸化防止剤、安定剤、又は乳化剤などを適宜選択し、添加することもできる。具体的に代表的なものを例示すると、分散剤、安定剤、乳化剤は、前記してあるようなものと同様のものであり、他に酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、磷系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキノン系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0060】カルボジイミド化合物（すなわち、カルボジイミド樹脂）に有するカルボジイミド基と反応しうる官能基を有する熱可塑性樹脂の粒子は、官能基が当量で30～700を満たすものが良く、好ましくは当量で50～700、さらに好ましくは当量で80～700を満たすものが良く、一方、当量が700超であると、分子間隔が広すぎて架橋能力が低下する。但し、半硬化粒子を得る場合には、その限りでない（すなわち、700超／官能基でもよい）。

【0061】官能基を有する熱可塑性樹脂の粒子としては、カルボジイミド基と反応し得る水酸基、カルボキシル基、アミノ基、チオール基等の活性水素基を有している熱可塑性樹脂の粒子であれば、特に限定されず何でも良いが、中でもカルボキシル基、水酸基を有している熱

25

可塑性樹脂の粒子が好ましい。

【0062】官能基を有する熱可塑性樹脂の粒子の形状としては、好ましくは、真球状又は略球状であるが、異形粒子（非球状）であってもよい。また、熱可塑性樹脂の粒子は、粒子径が0.01~10、000 $\mu\text{m}$ の粒子が良く、好ましくは0.01~1、000 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.1~700 $\mu\text{m}$ の粒子が良い。

【0063】また、熱可塑性樹脂がフィルム状の組成物であっても、そのフィルム状の厚みが上記の粒子径の範囲であれば、架橋が可能であり、硬化型反応性粒子となり、半硬化~硬化することができる。

【0064】ポリカルボジイミド樹脂の添加量は、架橋後の必要なカルボジイミド基残量に左右されるが、熱可塑性樹脂粒子の官能基1当量に対して、当量で0.1~20を目安に添加すれば良く、好ましくは当量で0.5~8、更に好ましくは当量で1~6が良い。

【0065】半硬化~硬化反応性粒子を得るために、加熱、反応させる反応温度は、溶媒の種類に左右されるが、10~200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が良く、好ましくは15~150 $^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは20~130 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が良い。また、架橋反応に要する時間は、架橋反応がほぼ完結するに要する時間であれば良く、使用するカルボジイミド樹脂及び添加量、樹脂（粒子）内官能基種類、溶液の粘度、及び濃度等に大きく左右されるが、例えば40 $^{\circ}\text{C}$ で1~24時間、好ましくは6~24時間程度である。

【0066】熱可塑性樹脂又は粒子が溶解せず、カルボジイミド樹脂が溶解する溶媒は、水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒であり、使用するカルボジイミド樹脂及び添加量、熱可塑性樹脂（粒子）の種類及び含有する官能基の種類、使用用途等を考慮して、適宜選択すれば良い。その具体的な溶媒としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、

(14)

特開2003-268118

26

2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキシル、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の硫黄、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、水と低級アルコールの混合物、トルエン、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジクロロメタン、テトラクロロエチレンなどが挙げられ、さらに好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、水とメタノールやエタノールなどの低級アルコールとの混合物、トルエンなどである。これらは、特に制限されることは無く、使用用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【0067】本発明の硬化型反応性粒子は、カルボジイミド基と反応し得る基（例えば、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、チオール基等）を含有する熱可塑性樹脂の粒子を、その粒子とは非溶剤であるがカルボジイミド樹脂の溶剤である水又は有機溶媒の存在下で、カルボジイミド樹脂と混合し加熱反応させることにより得られ、その性能面では、架橋性粒子としての耐熱性と耐溶剤性の向上が、また、反応性粒子としての接着性と密着性の優れた効果が得られる。そのため、熱可塑性樹脂を硬化樹脂へ変換することもでき、また、粒子内部及び表面にカルボジイミド反応基を付加させることができ、他の物質との密着性、接着性を向上させることができる。さらに、水溶性のポリカルボジイミドを使用すると粒子の分散性が向上し、反応基を持った染料及び顔料をカルボジイミドと反応させることで色落ちのない着色が可能となる。このような性能を保持し、反応性架橋粒子のため、架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、自動車分野や電気電子分野の補強材や助材、又は家具や建材などの広範囲な各分野に使用可能である。また、液晶用スペーサ等にも応用可能である。さらに、硬化型反応性粒子の製造方法では、乳化重合、懸濁重合、分散重合等で合成された球状粒子に、直接、簡素にカルボジイミド樹脂を取り付け

50



(15)

特開2003-268118

27

ることができ、コア/シェル粒子としての用途にも使用可能である。また、カルボジイミド樹脂溶液で硬化させることが可能であるために、未反応であった残存カルボジイミド樹脂を何度も再利用でき、経済的にも良い製造方法である。

【0068】

【実施例】以下、本発明について実施例及び比較例を挙げて、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に特に限定されるものではない。尚、以下において、特に断りのない限り「部」は「重量部」を、「水」は「蒸留水」の意味である。

【0069】【カルボジイミド化合物の合成】実施例、比較例の前に、まず、カルボジイミド化合物を合成した。

【0070】【合成例1】4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以後HMDIと略称することもある）1200gとカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド【以下合成例において同じ】）6gを180℃で21時間反応させイソシアネート末端4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド（重合度=6）を得た。これにトルエンを加えカルボジイミド樹脂溶液1027.3g（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、262であった。

【0071】【合成例2】4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）1000gとシクロヘキシルイソシアネート106gとカルボジイミド化触媒11.1gを180℃で36時間反応させシクロヘキシル基末端カルボジイミド樹脂（重合度=10）を得た。これにトルエンを加えカルボジイミド樹脂溶液919.4g（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、217であった。

【0072】【合成例3】m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（以後TMXDIと略称することもある）1200gとカルボジイミド化触媒24gを180℃で26時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド（重合度=10）を得た。これにトルエンを加えカルボジイミド樹脂溶液1003.3g（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、224であった。

【0073】【合成例4】m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）1300gとカルボジイミド化触媒26gを180℃で40時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド（重合度=80）を得た。これにトルエンを加えカルボジイミド樹脂溶液1068.5g（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、203であった。

【0074】【合成例5】2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）1200gとメタノール55.2gを

28

50℃で1時間反応させた後、カルボジイミド化触媒12gをトルエン989.7g中で85℃で6時間反応させメチル基末端カルボジイミド樹脂溶液（重合度=7）（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、164であった。

【0075】【合成例6】4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以後MDI）1000gとフェニルイソシアネート238gとカルボジイミド化触媒2.5gをトルエン1018g中で70℃で5時間反応させカルボジイミド（重合度=5）（樹脂濃度50重量%）を得た。カルボジイミド当量は、204であった。

【0076】【水溶性カルボジイミド化合物の合成】

【合成例7】4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）800gとカルボジイミド化触媒4gを180℃で21時間反応させイソシアネート末端4, 4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド（重合度=6）を得た。ついで得られたカルボジイミド684.8gと重合度m=12のポリオキシエチレンモノメチルエーテル488.5gを140℃で6時間反応させた。これに蒸留水782.2gを徐々に入れ淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度60重量%）を得た。カルボジイミド当量は、448であった。

【0077】【合成例8】m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）800gとカルボジイミド化触媒16gを180℃で20時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド（重合度=5）を得た。ついで得られたカルボジイミド679.8gとヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム177.1gを100℃で24時間反応させた。これに蒸留水571.3gを徐々に入れ黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度60重量%）を得た。カルボジイミド当量は、314であった。

【0078】【合成例9】m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート（TMXDI）800gとカルボジイミド化触媒16gを180℃で26時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド（重合度=10）を得た。ついで得られたカルボジイミド668.9gと重合度m=12のポリオキシエチレンモノメチルエーテル333.9gを140℃で6時間反応させた。これに蒸留水668.5gを徐々に入れ黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度60重量%）を得た。カルボジイミド当量は、336であった。

【0079】【合成例10】2, 6-トリレンジイソシアネート（TDI）800gと重合度m=8のポリオキシエチレンモノメチルエーテル441.4gと50℃で1時間初期反応させた後、カルボジイミド化触媒8gを加え85℃で6時間反応させ末端封止したカルボジイミド樹脂（重合度=7）を得た。これに蒸留水709.6gを徐々に入れ淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液（樹脂濃度60重量%）を得た。カルボジイミド当量

(15)

特開2003-268118

29

30

は、265であった。

【0080】〔合成例11〕2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)700gと重合度 $m=4$ のポリオキシエチレンモノメチルエーテル418.4gと50℃で1時間初期反応させた後、カルボジイミド化触媒7gを加え85℃で6時間反応させ末端封止したカルボジイミド樹脂(重合度=3)を得た。これに蒸留水657.1\*

\*gを徐々に入れ淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液(樹脂濃度60重量%)を得た。カルボジイミド当量 $\times$ は、327であった。カルボジイミド化合物の合成例1~11のまとめを次の表1に示す。

【0081】

【表1】

カルボジイミド 合成例	原料ジイソシアネート	カルボジイミド 重合度	末端封止 セグメント原料	MCN当量	溶媒
合成例1	HMDI	6	無(イソシアネート)	282	トルエン
合成例2	HMDI	10	シクロヘキシルイソシアネート	217	トルエン
合成例3	TMXDI	10	無(イソシアネート)	224	トルエン
合成例4	TMXDI	30	無(イソシアネート)	209	トルエン
合成例5	TDI	7	メタノール	184	トルエン
合成例6	MDI	5	フェニルイソシアネート	204	トルエン
合成例7	HMDI	6	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	448	水
合成例8	TMXDI	5	ヒドロキシプロパネスルホン酸ナトリウム	314	水
合成例9	TMXDI	10	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	336	水
合成例10	TDI	7	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	285	水
合成例11	TDI	3	ポリオキシエチレンモノメチルエーテル	327	水

【0082】〔試作粒子例1〕〔比較例1〕

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括※

スチレン 60.0部  
メタクリル酸 40.0部  
メタノール 100.0部  
アゾビス2-メチルプロピオニトリル(ABNE) 1.0部

※して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱を行った。

【0083】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉砕機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布(日機装 マイクロトラック9320 HRA)を測定したところ、体積分布で平均粒径が41μmであった。SEMにて観察したところ、最小径が★

スチレン 50.0部  
アクリル酸 50.0部  
メタノール 100.0部  
アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN) 3.0部

★0.1μm、最大径が78μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例1とした。

【0084】〔試作粒子例2〕〔比較例2〕

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱を行った。

【0085】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉砕機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布(日機装 マイクロトラック9320 HRA)を測定したところ、体積分布で平均粒径が16μmであり、SEMにて観察したところ、最小径が☆

メタクリル酸メチル 50.0部  
アクリル酸 50.0部  
メタノール 100.0部  
アゾビスイソプロピロニトリル(AIBN) 4.0部

☆0.5μm、最大径が1020μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例2とした。

【0086】〔試作粒子例3〕〔比較例3〕

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱を行った。

(17)

特開2003-268118

31

【0087】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が28 μmであり、SEMにて観察したところ、最小径が9 μm

スチレン	30.0部
アクリル酸	70.0部
メタノール	100.0部
アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）	2.0部

【0089】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が73 μmであり、SEMにて観察したところ、最小径が6 μm

アクリル酸	100.0部
メタノール	100.0部
アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）	3.0部

【0091】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が24 μmであり、SEMにて観察したところ、最小径が1.1 μm、最大径が65 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例5とした。

【0092】〔試作粒子例6〕（比較例6）

ポリビニルアルコール（クラレ製 PVA-210、部分けん化品、88モル%）粗粒子から公知の粉碎機、分級機を使って微粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が48 μmであり、SEMにて★

スチレン	90.0部
アクリル酸	10.0部
THF	100.0部
アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）	2.0部

【0095】その後、放冷し、反応樹脂溶液をステンレス製のトレーに採取した。次に60℃の乾燥機に入れ約24時間乾燥させてカルボキシル基含有樹脂を得た。この樹脂を公知の粉碎機、分級機を使って粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が71

32

μm、最大径が710 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例3とした。

【0088】〔試作粒子例4〕（比較例4）

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱を行った。

※m、最大径が211 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例4とした。

【0090】〔試作粒子例5〕（比較例5）

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱をし、溶液重合を行った。

100.0部
100.0部
3.0部

★観察したところ、最小径が1.2 μm、最大径が103 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例6とした。

【0093】〔試作粒子例7〕（比較例7）

ポリビニルアルコール（クラレ製 PVA-117、完全けん化品）粗粒子から公知の粉碎機、分級機を使って微粒子を得た。この粒子の粒度分布（日機装 マイクロトラック9320 HRA）を測定したところ、体積分布で平均粒径が21 μmであり、SEMにて観察したところ最小径が1.2 μm、最大径が74 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例7とした。

【0094】〔試作粒子例8〕（比較例8）

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約18時間加熱を行った。

90.0部
10.0部
100.0部

μmであり、SEMにて観察したところ、最小径が4.2 μm、最大径が229 μmの分布を持つ粒子群であった。尚、この粒子を比較例8とした。上記の試作粒子例1～8のまとめを、次の表2に示す。

【0096】

【表2】

(18)

特開2003-268118

33

34

	粒子含有官能基	官能基当量	使用原料
試作粒子例1	カルボキシル基	215/COOH	スチレン・メタクリル酸
試作粒子例2	カルボキシル基	144/COOH	スチレン・アクリル酸
試作粒子例3	カルボキシル基	144/COOH	メタクリル酸メチル・アクリル酸
試作粒子例4	カルボキシル基	103/COOH	スチレン・アクリル酸
試作粒子例5	カルボキシル基	72/COOH	アクリル酸
試作粒子例6	水酸基	66/OH	PVA
試作粒子例7	水酸基	44/OH	PVA
試作粒子例8	カルボキシル基	720/COOH	スチレン・アクリル酸

【0097】(実施例1) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 8.0部  
 合成例1のポリカルボジイミド 78.0部  
 トルエン 52.0部

【0098】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0099】(実施例2) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 7.0部  
 合成例2のポリカルボジイミド 56.0部  
 トルエン 84.0部

【0100】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0101】(実施例3) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 10.0部  
 合成例3のポリカルボジイミド 84.0部  
 トルエン 56.0部

【0102】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0103】(実施例4) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気\*

試作粒子1  
 合成例7のポリカルボジイミド

\* 後下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

10 試作粒子1 10.0部  
 合成例4のポリカルボジイミド 56.0部  
 トルエン 84.0部

【0104】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

20 【0105】(実施例5) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 10.0部  
 合成例5のポリカルボジイミド 60.0部  
 トルエン 90.0部

【0106】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

30 【0107】(実施例6) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 8.0部  
 合成例6のポリカルボジイミド 60.0部  
 トルエン 90.0部

【0108】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0109】(実施例7) 300ml フラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

2.0部  
 28.0部

(19)

特開2003-268118

35

メタノール  
水

【0110】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー\*

試作粒子1  
合成例8のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

【0112】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー\*

試作粒子1  
合成例9のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

【0114】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー★

試作粒子1  
合成例10のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

【0116】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー☆

試作粒子1  
合成例11のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

【0118】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー◆

試作粒子2  
合成例1のポリカルボジイミド

36

77.0部  
66.0部

\*クが得られた。

【0111】(実施例8)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部  
48.0部  
58.0部  
39.0部

\*クが得られた。

【0113】(実施例9)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部  
52.0部  
62.0部  
41.0部

★クが得られた。

【0115】(実施例10)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

7.0部  
43.0部  
52.0部  
35.0部

☆クが得られた。

【0117】(実施例11)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度35℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

8.0部  
62.0部  
43.0部  
18.0部

◆クが得られた。

【0119】(実施例12)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部  
72.0部

(20)

特開2003-268118

37

38

トルエン

【0120】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子2

合成例2のポリカルボジイミド

トルエン

【0122】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子2

合成例3のポリカルボジイミド

トルエン

【0124】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ★

試作粒子2

合成例4のポリカルボジイミド

トルエン

【0126】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド☆30

試作粒子2

合成例5のポリカルボジイミド

トルエン

【0128】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度洗浄ろ過を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド◆

試作粒子2

合成例6のポリカルボジイミド

トルエン

【0130】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子2

合成例7のポリカルボジイミド

水

【0132】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタ 50 ノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄ろ過

48.0部

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0121】（実施例13）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部

76.0部

114.0部

10\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0123】（実施例14）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部

78.0部

52.0部

★イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0125】（実施例15）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

8.0部

46.0部

69.0部

☆基による吸収帯ピークが得られた。

【0127】（実施例16）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

8.0部

54.0部

81.0部

◆基による吸収帯ピークが得られた。

【0129】（実施例17）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

8.0部

46.0部

69.0部

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0131】（実施例18）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

3.0部

32.0部

158.0部

(21)

特開2003-268118

39

40

過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

\*【0133】（実施例19）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子2	3.0部
合成例8のポリカルボジイミド	43.0部
水	87.0部

【0134】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度洗浄する過を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

※れた。  
【0135】（実施例20）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子2	3.0部
合成例9のポリカルボジイミド	58.0部
水	117.0部

【0136】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄する過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

★クが得られた。  
【0137】（実施例21）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子2	5.0部
合成例10のポリカルボジイミド	62.0部
水	61.0部

【0138】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄する過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

☆クが得られた。  
【0139】（実施例22）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度25℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子2	5.0部
合成例11のポリカルボジイミド	95.0部
水	48.0部

【0140】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄する過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

◆クが得られた。  
【0141】（実施例23）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子3	4.0部
合成例1のポリカルボジイミド	72.0部
トルエン	48.0部

【0142】次に公知の吸引ろ過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄する過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR 8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。  
【0143】（実施例24）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子3	5.0部
-------	------

(22)

特開2003-268118

41

合成例4のポリカルボジイミド  
トルエン

【0144】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子3

合成例6のポリカルボジイミド  
トルエン

【0146】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子3

合成例7のポリカルボジイミド  
水

【0148】次に公知の吸引る過設備を使って水→メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー

試作粒子3

合成例10のポリカルボジイミド  
水

【0150】次に公知の吸引る過設備を使って水→メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピー

試作粒子4

合成例1のポリカルボジイミド  
トルエン

【0152】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジ

試作粒子4

合成例4のポリカルボジイミド  
トルエン

【0154】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジミ

試作粒子4

42

84.0部

56.0部

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0145】（実施例25）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部

70.0部

105.0部

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0147】（実施例26）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

2.0部

52.0部

103.0部

★クが得られた。

20 【0149】（実施例27）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度20℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

5.0部

62.0部

61.0部

☆クが得られた。

30 【0151】（実施例28）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

3.0部

122.0部

81.0部

◆イミド基による吸収帯ピークが得られた。

40 【0153】（実施例29）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

4.0部

78.0部

52.0部

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0155】（実施例30）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

4.0部



(23)

特開2003-268118

43

合成例6のポリカルボジイミド  
トルエン

【0156】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク※

試作粒子4

合成例7のポリカルボジイミド  
水

【0158】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク※

試作粒子4

合成例10のポリカルボジイミド  
水

【0160】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク★

試作粒子5

合成例2のポリカルボジイミド  
トルエン

【0162】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク☆

試作粒子5

合成例3のポリカルボジイミド  
トルエン

【0164】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク◆

試作粒子5

合成例5のポリカルボジイミド  
トルエン

【0166】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液（3：7）で3～5回程度「洗浄→ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計（島津製 FT-IR8200PC）で測定したところ、波長2150（1/cm）前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク

44

80.0部

120.0部

\* イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0157】（実施例31）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

2.0部

72.0部

143.0部

\* クが得られた。

【0159】（実施例32）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

4.0部

85.0部

85.0部

20★ クが得られた。

【0161】（実施例33）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

2.0部

84.0部

126.0部

☆ イミド基による吸収帯ピークが得られた。

30 【0163】（実施例34）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

2.0部

124.0部

83.0部

◆ イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0165】（実施例35）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

3.0部

109.0部

73.0部

クが得られた。

【0167】（実施例36）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

50

(24)

特開2003-268118

45

46

試作粒子5  
合成例6のポリカルボジイミド  
トルエン

2.0部  
68.0部  
102.0部

【0168】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピーク

\*クが得られた。

【0169】(実施例37)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度105℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子6  
合成例1のポリカルボジイミド  
トルエン

2.0部  
112.0部  
75.0部

【0170】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0171】(実施例38)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度110℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子6  
合成例3のポリカルボジイミド  
トルエン

2.0部  
128.0部  
85.0部

【0172】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

★イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0173】(実施例39)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度100℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子6  
合成例5のポリカルボジイミド  
トルエン

2.0部  
94.0部  
63.0部

【0174】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

☆イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0175】(実施例40)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度100℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子7  
合成例5のポリカルボジイミド  
トルエン

3.0部  
134.0部  
89.0部

【0176】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

◆イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0177】(実施例41)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度95℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子7  
合成例6のポリカルボジイミド  
トルエン

2.0部  
112.0部  
112.0部

【0178】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による吸収帯ピークが得られた。

\*イミド基による吸収帯ピークが得られた。

【0179】(比較例9)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子8がトルエンに溶解してしまった。

試作粒子8

8.0部

(25)

特開2003-268118

47

48

合成例1のポリカルボジイミド	30.0部
トルエン	120.0部
【0180】(比較例10)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子*	*8がトルエンに溶解してしまった。
試作粒子8	8.0部
合成例2のポリカルボジイミド	24.0部
トルエン	96.0部
【0181】(比較例11)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子*	*8がトルエンに溶解してしまった。
試作粒子8	8.0部
合成例3のポリカルボジイミド	24.0部
トルエン	96.0部
【0182】(比較例12)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子★	★8がトルエンに溶解してしまった。
試作粒子8	10.0部
合成例4のポリカルボジイミド	22.0部
トルエン	88.0部
【0183】(比較例13)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子☆	☆8がトルエンに溶解してしまった。
試作粒子8	10.0部
合成例5のポリカルボジイミド	22.0部
トルエン	88.0部
【0184】(比較例14)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子◆	◆8がトルエンに溶解してしまった。
試作粒子8	10.0部
合成例6のポリカルボジイミド	22.0部
トルエン	88.0部
【0185】(比較例15)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素*	*気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、 カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
試作粒子8	6.0部
合成例7のポリカルボジイミド	25.0部
メタノール	95.0部
水	31.0部
【0186】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタ ノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ 過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、こ の粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT- IR8200PC)で測定したところ、波長2150 (1/cm)前後でカルボジイミド基による極微量の吸*	*収束ピークが得られた。
試作粒子8	8.0部
合成例8のポリカルボジイミド	23.0部
メタノール	88.0部
水	29.0部
【0187】(比較例16)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素 気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、 カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【0188】次に公知の吸引ろ過設備を使って水-メタ ノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ 過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、こ の粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT- IR8200PC)で測定したところ、波長2150 (1/cm)前後でカルボジイミド基による極微量の吸★	★収束ピークが得られた。
試作粒子8	8.0部
【0189】(比較例17)300mlフラスコに下記 に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素 気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、 カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
試作粒子8	8.0部

(26)

特開2003-268118

49

50

合成例9のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

25.0部  
95.0部  
31.0部

【0190】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による極微量の吸\*

\*収束ピークが得られた。

【0191】(比較例18)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度35℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子8  
合成例10のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

10.0部  
25.0部  
95.0部  
31.0部

【0192】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による極微量の吸\*

\*収束ピークが得られた。

【0193】(比較例19)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子8  
合成例11のポリカルボジイミド  
メタノール  
水

8.0部  
25.0部  
95.0部  
31.0部

【0194】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。尚、この粒子をフーリエ変換赤外分光光度計(島津製 FT-IR8200PC)で測定したところ、波長2150(1/cm)前後でカルボジイミド基による極微量の吸

収束ピークが得られた。

【0195】上記の実施例1~41のまとめを表3に、比較例1~19のまとめを表4に示す。

【0196】

【表3】

(27)

特開2003-268118

51

52

実施例	カルボジイミド化 原料ジイソシアネート	カルボジイミド 添加量(当量) (NCN/官能基)	反応 温度 (℃)	溶媒	溶解濃度(重量%) (全溶液-溶媒)/ 全溶液×100
1	HMDI	4	50	トルエン	34.1
2	HMDI	4	55	トルエン	23.0
3	TMXDI	4	60	トルエン	34.7
4	TMXDI	3	65	トルエン	25.3
5	TDI	4	45	トルエン	23.0
6	MDI	4	50	トルエン	24.1
7	HMDI	4	50	水-メタノール混合	11
8	TMXDI	4	55	水-メタノール混合	22.7
9	TMXDI	4	60	水-メタノール混合	22.5
10	TDI	3	40	水-メタノール混合	24.1
11	TDI	3	35	水-メタノール混合	24.4
12	HMDI	4	50	トルエン	32.8
13	HMDI	5	60	トルエン	22.1
14	TMXDI	5	55	トルエン	32.6
15	TMXDI	2	65	トルエン	25.2
16	TDI	3	40	トルエン	24.5
17	MDI	2	45	トルエン	25.2
18	HMDI	2	55	水	11.4
19	TMXDI	4	60	水	21.8
20	TMXDI	5	65	水	21.3
21	TDI	4	30	水	32.8
22	TDI	5	25	水	41.9
23	HMDI	5	65	トルエン	32.3
24	TMXDI	6	70	トルエン	32.4
25	MDI	5	55	トルエン	22.2
26	HMDI	5	45	水	21
27	TDI	4	20	水	32.8
28	HMDI	8	60	トルエン	31.1
29	TMXDI	6	65	トルエン	32.1
30	MDI	5	55	トルエン	21.6
31	HMDI	5	55	水	20.7
32	TDI	5	40	水	31.6
33	HMDI	7	55	トルエン	20.8
34	TMXDI	10	65	トルエン	36.6
35	TDI	8	50	トルエン	31.1
36	MDI	6	50	トルエン	20.9
37	HMDI	6	105	トルエン	30.7
38	TMXDI	8	110	トルエン	20.7
39	TDI	6	100	トルエン	30.8
40	TDI	6	100	トルエン	31
41	MDI	6	95	トルエン	25.7

【0197】

\* \* 【表4】

比較例	カルボジイミド化 原料ジイソシアネート	カルボジイミド 添加量(当量) (NCN/官能基)	反応 温度 (℃)	溶媒	溶解濃度(重量%) (全溶液-溶媒)/ 全溶液×100
1	非カルボジイミド含有粒子		-	-	-
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9	HMDI	5	-	トルエン	14.8
10	HMDI	5		トルエン	15.0
11	TMXDI	5		トルエン	15.6
12	TMXDI	4		トルエン	17.5
13	TDI	5		トルエン	17.5
14	MDI	4		トルエン	17.5
15	HMDI	3	60	水-メタノール混合	13.4
16	TMXDI	4	60	水-メタノール混合	14.9
17	TMXDI	4	65	水-メタノール混合	14.5
18	TDI	4	35	水-メタノール混合	15.5
19	TDI	4	30	水-メタノール混合	14.5

【0198】(評価試験1) 300mlフラスコに、実施例1～41及び比較例1～19の粒子各1gと下記記載の水及び有機溶媒100mlを入れ、室温で30分攪拌した後、目視で対溶剤性の確認を行った。また、SE

(28)

特開2003-268118

53

54

M(日立製 S-2150)により形状の確認を行った。  
 \*【0199】  
 た。それらの評価結果を表5、表6に示す。  
 \*【表5】

溶剤	水	メタノール	エタノール	トルエン	DMF	THF	MEK	NMP	アセトン	ジクロロメタン
試験1	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM
実施例1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
3	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
4	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
5	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
6	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
9	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
10	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
11	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
12	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
15	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
16	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
17	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
18	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
21	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
22	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
23	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
24	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
26	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
27	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
28	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
29	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
31	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
32	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
33	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
34	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
36	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
37	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
38	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
39	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
41	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

○:分散 △:一部分散 ×:溶解  
 1:直粒子の形状である 0:所粒子の形状なし  
 F:合成前に粒子溶解

【0200】

【表6】

(29)

特開2003-268118

55

56

溶剤	水	メタノール	エタノール	トルエン	DMF	THF	MEK	NMP	アセトン	ジクロロメタン
試験1	目視	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM	SEM
比較例1	○	1	×	○	1	×	○	1	×	○
2	○	1	×	○	1	×	○	1	×	○
3	○	1	×	○	1	×	○	1	×	○
4	○	1	×	○	1	×	○	1	×	○
5	△	0	×	○	1	×	○	1	×	○
6	△	0	○	1	○	1	○	1	○	1
7	△	0	○	1	○	1	○	1	○	1
8	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
9										
10										
11										
12										
13										
14										
15	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
16	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
17	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
18	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比較例19	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1

○:分散 △:一部分散 ×:溶解  
 1:母粒子の形状である ○:母粒子の形状なし  
 △:直径0.1 μm × 0  
 F:合成前に粒子溶解

【0201】(評価試験2)実施例1～41及び比較例1～19の粒子各1gをアルミシャーレに入れ180℃にした乾燥機で1時間キュアした後、アルミシャーレの残存物(粒子)を確認した。また、SEM(日立製 S-2150)で粒子形状の確認を行った。それらの評価結果を表7に示す。

【0202】

【表7】

\*

30

40

試験2	目視	SEM	試験2	目視	SEM
実施例1	○	2	実施例31	○	2
実施例2	○	2	実施例32	○	2
実施例3	○	2	実施例33	○	2
実施例4	○	2	実施例34	○	2
実施例5	○	2	実施例35	○	2
実施例6	○	2	実施例36	○	2
実施例7	○	2	実施例37	○	2
実施例8	○	2	実施例38	○	2
実施例9	○	2	実施例39	○	2
実施例10	○	2	実施例40	○	2
実施例11	○	2	実施例41	○	2
実施例12	○	2	比較例1	△	1
実施例13	○	2	比較例2	×	0
実施例14	○	2	比較例3	×	0
実施例15	○	2	比較例4	×	0
実施例16	○	2	比較例5	×	0
実施例17	○	2	比較例6	○	2
実施例18	○	2	比較例7	○	2
実施例19	○	2	比較例8	×	0
実施例20	○	2	比較例9		F
実施例21	○	2	比較例10		F
実施例22	○	2	比較例11		F
実施例23	○	2	比較例12		F
実施例24	○	2	比較例13		F
実施例25	○	2	比較例14		F
実施例26	○	2	比較例15	△	1
実施例27	○	2	比較例16	△	1
実施例28	○	2	比較例17	△	1
実施例29	○	2	比較例18	△	1
実施例30	○	2	比較例19	△	1

○:粒子状 △:やや溶解 ×:溶解し形状  
 2:実態粒子の形状である 1:変形粒子 0:粒子形状なし  
 F:合成前に粒子溶解

【0203】[球状粒子の合成例1](比較例20)

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度80℃で約15時間加熱をして、スチレン-メタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

48. 2部

スチレン

(30)

特開2003-268118

57

58

メタクリル酸	20.6部
メタノール	162.0部
エタノール	40.5部
水	67.5部
アゾビス2-メチルブチロニトリル (ABNE)	3.1部
PVP (K-120) 15重量%メタノール溶液	82.0部

【0204】この粒子の粒度分布を測定したところ、体積分布で平均粒子径が1.9  $\mu\text{m}$ であり、SEMにて形状を確認したところ、最小径が0.29  $\mu\text{m}$ 、最大径が3.69  $\mu\text{m}$ の分布を持つ真球状の粒子群であった。尚、この粒子溶液を公知の吸引ろ過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、粒子を得た。この粉体粒\*

子の一部を比較例20とした。

【0205】〔球状粒子の合成例2〕(比較例21)

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度80℃で約15時間加熱をして、スチレン-メタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

スチレン	48.2部
アクリル酸	20.6部
メタノール	162.0部
エタノール	54.0部
水	54.0部
アゾビス2-メチルブチロニトリル (ABNE)	3.1部
スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液	60.0部

(但し、スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン:メタクリル酸2-ヒドロキシエチル=2:840重量%メタノール溶液である。)

※を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度洗浄-ろ過を繰り返して真空乾燥後、粒子を得た。この粉体粒子の一部を比較例21とした。

【0207】〔球状粒子の合成例3〕(比較例22)

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約15時間加熱をして、スチレン-メタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

【0206】この粒子の粒度分布を測定したところ体積分布で平均粒子径が12.9  $\mu\text{m}$ であり、SEMにて形状を確認したところ、最小径が5.9  $\mu\text{m}$ 、最大径が37  $\mu\text{m}$ の分布を持つ真球状の粒子群であった。真球状であった。尚、この粒子溶液の一部を公知の吸引ろ過設備※

スチレン	44.7部
メタクリル酸	24.1部
メタノール	94.5部
エタノール	87.8部
水	87.8部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	8.1部
スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液	80.0部

(但し、スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン:メタクリル酸2-ヒドロキシエチル=1:940重量%メタノール溶液である。)

★タノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、粒子を得た。この粉体粒子を比較例22とした。

【0209】〔球状粒子の合成例4〕(比較例23)

500mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、窒素にて溶存酸素を置換した後、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度62℃で約15時間加熱をして、スチレン-メタクリル酸共重合粒子溶液を得た。

【0208】この粒子の粒度分布を測定したところ体積分布で平均粒子径が10.5  $\mu\text{m}$ であり、SEMにて形状を確認したところ、最小径が5.8  $\mu\text{m}$ 、最大径が31  $\mu\text{m}$ の分布を持つ真球状の粒子群であった。また、この粒子溶液の半分を公知の吸引ろ過設備を使って水-メ★

スチレン	61.9部
メタクリル酸	6.9部
メタノール	90.3部
アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)	1.6部
スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液	90.7部

(但し、スチレン-メタクリル系共重合樹脂溶液は、スチレン:メタクリル酸2-ヒドロキシエチル=1:9

40重量%メタノール溶液である。)

【0210】この粒子の粒度分布を測定したところ体積



(31)

特開2003-268118

59

60

分布で平均粒子径が7.6 $\mu$ mであり、SEMにて形状を確認したところ最小径が3.2 $\mu$ m、最大径が13.2 $\mu$ mの分布を持つ真球状の粒子群であった。この粒子溶液を公知の吸引る過設備を使ってメタノールで3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、粒子を\*

\*得た。この納体粒子を比較例23とした。上記、球状粒子の合成例1～4のまとめを次の表8に示す。

【0211】

【表8】

	納体含有官能基	官能基当量	使用原料
球状粒子例1	カルボキシル基	297/COOH	スチレン-メタクリル酸
球状粒子例2	カルボキシル基	249/COOH	スチレン-アクリル酸
球状粒子例3	カルボキシル基	246/COOH	スチレン-メタクリル酸
球状粒子例4	カルボキシル基	660/COOH	スチレン-メタクリル酸

【0212】(実施例42)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例1の粒子 5.0部  
合成例7のポリカルボジイミド 65.0部  
メタノール 109.2部  
水 20.8部

【0213】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0214】(実施例43)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度25℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例1の粒子 8.0部  
合成例10のポリカルボジイミド 37.0部  
メタノール 62.2部  
水 11.8部

【0215】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0216】(実施例44)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例2の粒子溶液 30.0部  
合成例7のポリカルボジイミド 74.7部  
メタノール 67.2部  
水 37.3部

【0217】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0218】(実施例45)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例2の粒子溶液 30.0部  
合成例8のポリカルボジイミド 65.5部  
メタノール 78.6部

水 52.4部

【0219】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0220】(実施例46)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子 8.0部  
合成例1のポリカルボジイミド 68.2部  
トルエン 102.3部

【0221】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0222】(実施例47)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子 8.0部  
合成例3のポリカルボジイミド 58.2部  
トルエン 135.8部

【0223】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0224】(実施例48)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子 10.0部  
合成例6のポリカルボジイミド 66.4部  
トルエン 99.6部

【0225】次に公知の吸引る過設備を使ってトルエンで3～5回程度「洗浄ーろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0226】(実施例49)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子溶液 30.0部  
合成例8のポリカルボジイミド 63.8部

(32)

特開2003-268118

61

62

メタノール 76.6部  
水 51.1部

【0227】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0228】(実施例50)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子溶液 40.0部  
合成例10のポリカルボジイミド 57.5部  
メタノール 56.4部  
水 1.2部

【0229】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0230】(比較例24)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、粒子が溶解してしまった。

球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例5のポリカルボジイミド 30.5部  
トルエン 122.1部

【0231】(比較例25)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素\*

\*気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例7のポリカルボジイミド 43.3部  
メタノール 72.8部  
水 13.9部

【0232】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0233】(比較例26)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例10のポリカルボジイミド 20.6部  
メタノール 77.5部  
水 24.9部

【0234】次に公知の吸引る過設備を使って水-メタノール混合溶液(3:7)で3~5回程度「洗浄-ろ過」を繰り返して真空乾燥後、架橋粒子を得た。

【0235】上記の実施例42~50のまとめを表9に、比較例20~26のまとめを表10に示す。

【0236】

【表9】

実施例	カルボジイミド化原料ジイソシアネート	カルボジイミド添加量(当量)(NCH/官能基)	反応温度(℃)	溶媒	溶液濃度(重量%) (全溶液-溶媒)/全溶液×100
42	HMDI	5	40	水-メタノール混合	22.0
43	TDI	3	25	水-メタノール混合	25.4
44	HMDI	4	45	水-メタノール混合	24.3
45	TMXDI	5	45	水-メタノール混合	20.0
46	HMDI	4	50	トルエン	23.8
47	TMXDI	4	50	トルエン	18.4
48	MDI	4	30	トルエン	24.5
49	TMXDI	5	50	水-メタノール混合	20.0
50	TDI	4	30	水-メタノール混合	27.4

【0237】

※ ※ 【表10】

比較例	カルボジイミド化原料ジイソシアネート	カルボジイミド添加量(当量)(NCH/官能基)	反応温度(℃)	溶媒	溶液濃度(重量%) (全溶液-溶媒)/全溶液×100
20	非カルボジイミド含有粒子	-	-	-	-
21					
22					
23					
24	TDI	8	-	トルエン	19.5
25	HMDI	5	50	水-メタノール混合	25.7
26	TDI	4	30	水-メタノール混合	18.8

【0238】(評価試験3)評価試験1と同様に300mlフラスコに実施例42~50及び比較例20~26の粒子各1gと前記記載の水及び有機溶媒100mlを入れ、室温で30分間攪拌した後、対溶剤性の確認を行

った。また、SEM(日立製 S-2150)により形状の確認を行った。それらの評価結果を表11に示す。

【0239】

【表11】

(33)

特開2003-268118

63

64

溶剤	水	メタノール	エタノール	トルエン	DMF	THF	MEK	NMP	アセトン	ジクロロメタン
試験3	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM	目視	SEM
実施例42	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例43	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例44	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例45	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例46	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例47	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例48	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例49	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
実施例50	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比較例20	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0
比較例21	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0
比較例22	○	1	×	0	×	0	×	0	×	0
比較例23	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比較例24	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比較例25	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1
比較例26	○	1	○	1	○	1	○	1	○	1

○:分散 △:一部分分散 ×:溶解  
1:球状である 0:球状なし

\*:常温 1:加温 × 0

F:合成前に粒子溶解

【0240】(評価試験4)実施例42～50及び比較例20～26の粒子各1gを、アルミシャーレに入れ、80℃にした乾燥機で1時間キュアした後、アルミシャーレの残存物(粒子)を確認した。また、SEM(日立製 S-2150)で粒子形状の確認を行った。それらの評価試験結果を表12に示す。

【0241】

【表12】

試験4	目視	SEM	試験4	目視	SEM
実施例42	○	2	比較例20	×	0
実施例43	○	2	比較例21	×	0
実施例44	○	2	比較例22	△	1
実施例45	○	2	比較例23	×	0
実施例46	○	2	比較例24	F	
実施例47	○	2	比較例25	△	1
実施例48	○	2	比較例26	△	1
実施例49	○	2			
実施例50	○	2			

○:粒子状 △:やや溶解 ×:溶解し板状

2:実施粒子の形状である 1:実証粒子 0:粒子形状なし

F:合成前に粒子溶解

【0242】(評価試験5)実施例1～50で得た粒子及び比較例1～26で得た粒子各0.5gを、水-メタノール(3:7)溶液9.5gに分散させ5重量%粒子溶液を作製した。次にアミノ基含有シランカップリングコートを施してあるスライドガラス(コーニング社製)に少量塗布し、150℃にした乾燥機で30分間熱処理を行った。その後、熱処理を行ったスライドガラスをTHF浴槽(5L)に20分間浸しその後、自然乾燥させてスライドガラス表面の状態を観察した。また、付着物があるものに対しては、SEMにより再度形状の確認を行った。それらの評価結果を表13に示す。

30 【0243】

【表13】

(34)

特開2003-268118

65

66

試験2	目録付着物	SEM	試験2	目録付着物	SEM
実施例1	○	原形粒子	実施例39	○	原形粒子
実施例2	○	原形粒子	実施例40	○	原形粒子
実施例3	○	原形粒子	実施例41	○	原形粒子
実施例4	○	原形粒子	実施例42	○	球状粒子
実施例5	○	原形粒子	実施例43	○	球状粒子
実施例6	○	原形粒子	実施例44	○	球状粒子
実施例7	○	原形粒子	実施例45	○	球状粒子
実施例8	○	原形粒子	実施例46	○	球状粒子
実施例9	○	原形粒子	実施例47	○	球状粒子
実施例10	○	原形粒子	実施例48	○	球状粒子
実施例11	○	原形粒子	実施例49	○	球状粒子
実施例12	○	原形粒子	実施例50	○	球状粒子
実施例13	○	原形粒子	比較例1	x	-
実施例14	○	原形粒子	比較例2	x	-
実施例15	○	原形粒子	比較例3	x	-
実施例16	○	原形粒子	比較例4	x	-
実施例17	○	原形粒子	比較例5	x	-
実施例18	○	原形粒子	比較例6	x	-
実施例19	○	原形粒子	比較例7	x	-
実施例20	○	原形粒子	比較例8	x	-
実施例21	○	原形粒子	比較例9		F
実施例22	○	原形粒子	比較例10		F
実施例23	○	原形粒子	比較例11		F
実施例24	○	原形粒子	比較例12		F
実施例25	○	原形粒子	比較例13		F
実施例26	○	原形粒子	比較例14		F
実施例27	○	原形粒子	比較例15	○	変形物
実施例28	○	原形粒子	比較例16	○	変形物
実施例29	○	原形粒子	比較例17	○	変形物
実施例30	○	原形粒子	比較例18	○	変形物
実施例31	○	原形粒子	比較例19	○	変形物
実施例32	○	原形粒子	比較例20	x	-
実施例33	○	原形粒子	比較例21	x	-
実施例34	○	原形粒子	比較例22	x	-
実施例35	○	原形粒子	比較例23	x	-
実施例36	○	原形粒子	比較例24		F
実施例37	○	原形粒子	比較例25	○	変形物
実施例38	○	原形粒子	比較例26	○	変形物

○:付着物あり x:なし(溶解)  
F:会前に粒子溶解

【0244】上記の実施例と比較例の結果(表1～13)より、本発明の実施例1～50からは、架橋性粒子としての耐熱性及び耐溶剤性の向上と、反応性粒子としての接着性及び密着性の効果が得られることが明らかになった。一方、比較例1～19では、架橋性粒子としての耐熱性、耐溶剤性の効果が無く、また、比較例20～26では、反応性粒子としての接着性、密着性の効果が得られなかった。これらの結果から、本発明の新規なカルボジイミド含有樹脂粒子の耐熱性、耐溶剤性及び接着性、密着性の効果が非常に優れていることが明らかになった。

【0245】

【発明の効果】本発明の硬化型反応性粒子は、官能基を\*

30 \*有する熱可塑性樹脂の母粒子(A)と、その表層部のみ又は表層部と内部の両域に含浸させたカルボジイミド化合物(B)とから構成される硬化型反応性粒子であって、母粒子(A)とカルボジイミド化合物(B)とは、加熱処理により生じる前者の官能基と後者のカルボジイミド基との架橋反応により、強固に結合されていることを特徴としているために、耐熱性と耐溶剤性、さらに、接着性と密着性にも優れた性能を有する。このような優れた性能を有し、反応性架橋粒子のため、架橋剤、耐加水分解安定剤、熱可塑性樹脂硬化剤、接着剤、コーティング剤若しくは塗料、自動車分野や電気電子分野或いは家具や建材の補強材や助材、又は液晶用スペーサ等などの広範囲な各分野に用いることができる。

【手続補正言】

【提出日】平成15年2月20日(2003.2.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項11

【補正方法】変更

【補正内容】

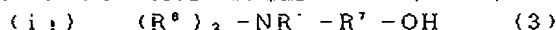
【請求項11】 前記親水性セグメントは、前記化学式(1)において、 $R^1$ 又は $R^2$ は、次の化学式(2)～(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする請求項10に記載の硬化型反応性粒子。

(1)  $R^1 - SO_2 - R^2 - OH$  (2)

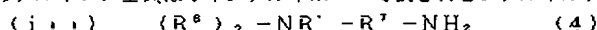
(35)

特開2003-268118

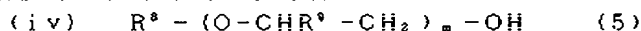
(式中、 $R^1$  は、炭素数1～10のアルキレン基を、 $R^2$  は、アルカリ金属をそれぞれ示す)で表される。反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基



(式中、 $R^2$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキル基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩



(式中、 $R^2$ 、 $R^7$  及び  $R^1$  は、上記化学式(3)と同様の基を示す)で表されるジアルキルアミノアルキルア★

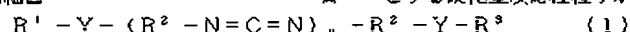


(式中、 $R^2$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^3$  は、水素原子又はメチル基を、 $m$  は、2～30の整数をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキサイド)の残基

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

☆



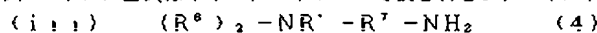
(式中、 $R^1$  及び  $R^3$  は、イソシアネート基と反応し得る官能基を有する化合物から当該官能基を除いた水素又は炭素数1～4の有機残基を表し、同一或いは異なっても良く、 $R^2$  は、ジイソシアネートからイソシアネート基を除いた有機残基を表し、当該ジイソシアネートは異なる種類のものであっても良く、 $Y$  は、前記イソシアネート基と前記イソシアネートと反応し得る官能基とで形成された結合を表し、 $n$  は、平均重合度であって1～1000の整数を表す。また、 $R^1 - Y$  及び  $Y - R^3$  は、カルボジイミド化した途中のイソシアネート基のままで良い)

また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂は、カルボジイミド(—N—CN—)基を当量で50～500有することを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。さらに、本発明の第9の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂は、平均分子量が200～1000、000であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

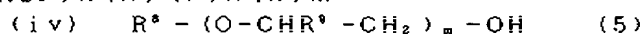
【手続補正3】



(式中、 $R^2$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキル基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩



(式中、 $R^2$ 、 $R^7$  及び  $R^1$  は、上記化学式(3)と同様の基を示す)で表されるジアルキルアミノアルキルア★



(式中、 $R^2$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^3$  は、水素原子又はメチル基を、 $m$  は、2～30の整数をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有する、アルコキシ基末端封止されたポリ(アルキレンオキサイド)の残基

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

☆【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】本発明の第7の発明によれば、第1の発明において、カルボジイミド化合物(B)は、次の化学式(1)で示されるカルボジイミド樹脂であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。

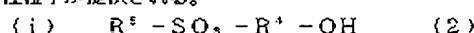
◆【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

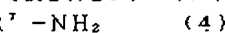
【補正内容】

【0011】本発明の第10の発明によれば、第7の発明において、前記カルボジイミド樹脂は、少なくとも一種の親水性セグメントを有し、かつ水溶性であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。また、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、前記親水性セグメントは、前記化学式(1)において、 $R^1$  又は  $R^3$  は、次の化学式(2)～(5)で表される残基の少なくとも一種であることを特徴とする硬化型反応性粒子が提供される。



(式中、 $R^4$  は、炭素数1～10のアルキレン基を、 $R^5$  は、アルカリ金属をそれぞれ示す)で表される、反応性ヒドロキシル基を少なくとも一つ有するアルキルスルホン酸塩の残基

(式中、 $R^2$  は、炭素数1～4の低級アルキル基を、 $R^7$  は、炭素数1～10のアルキレン基又はオキシアルキル基をそれぞれ示す)で表されるジアルキルアミノアルコールの残基の四級塩



※ミンの残基の四級塩



【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】等が挙げられる。さらに、具体的にイソシアネート基と反応する代表的な化合物のみを例示すると、(a)水酸(—OH)基含有化合物では、(i)メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール

(35)

特開2003-268118

ル、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等の1価のアルコール類；(i i) エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタジオール、1, 4-ブテンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等の飽和或いは不飽和のグリコール類；(i i i) メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；(i v) 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル系単量体；(v) ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(メタ)アクリル系化合物類；(v i) ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル等の各種ヒドロキシルアルキルビニルエーテル類；(v i i) アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル等の各種アリル化合物類；(v i i i) *n*-ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル類；(i x) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等の水酸基含有高分子類が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【手続修正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】(b)メルカプト基含有化合物では、

(i) メタンチオール、エタンチオール、*n*-および*iso*-プロパンチオール、*n*-および*iso*-ブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサチオール、ヘプタンチオール、オクタチオール、ノナンチオール、デカンチオール、シクロヘキサチオール等の脂肪族アルキル単官能チオール類；(i i) 1, 4-ジチアン-2-チオール、2-(1-メルカプトメチル)-1, 4-ジチアン、2-(1-メルカプトエチル)-1, 4-ジチアン、2-(1-メルカプトプロピル)-1, 4-ジチアン、2-(メルカプトブチル)-1, 4-ジチアン、テトラヒドロチオフェン-2-チオール、テトラヒドロチオフェン-3-チオール、ピロリジン-2-チオール、ピロリジン-3-チオール、テトラヒドロフラン-2-チオール、テトラヒドロフラン-3-チオール、ピペリジン-2-チオール、ピペリジン-3-チオール、

ピペリジン-4-チオール等の複素環を有する脂肪族チオール類；(i i i) 2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロパノール、チオグリセロール等のヒドロキシ基を有する脂肪族チオール類；(i v) (メタ)アクリル酸2-メルカプトエチル、(メタ)アクリル酸2-メルカプト-1-カルボキシエチル、*N*-(2-メルカプトエチル)アクリルアミド、*N*-(2-メルカプト-1-カルボキシエチル)アクリルアミド、*N*-(2-メルカプトエチル)メタクリルアミド、*N*-(4-メルカプトフェニル)アクリルアミド、*N*-(7-メルカプトナフチル)アクリルアミド、マイレン酸モノ2-メルカプトエチルアミド等の不飽和二重結合を有する化合物；(v) 1, 2-エタンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、ブタンジオールビスチオグリコレート、ブタンジオールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリス(2-メルカプトエチル)イソシアヌレート、トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレート等の脂肪族ジチオール類；(v i) 1, 2-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、4-メチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4-ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、4-クロロ-1, 2-ベンゼンジチオール等の芳香族ジチオール類；(v i i) また、メルカプト基を有するポリビニルアルコール変性体等のメルカプト基を含有した高分子類等も挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【手続修正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】(c)アミノ基含有化合物では、(i) アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、モノエタノールアミン、*n*-プロパノールアミン、イソプロパノールアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、*n*-ヘキシルアミン、*n*-ヘプチルアミン、*n*-オクチルアミン、*n*-ノニルアミン、*n*-デシルアミン、*n*-ウンデシルアミン、*n*-ドデシルアミン、*n*-トリデシルアミン、*n*-テトラデシルアミン、*n*-ペンタデシルアミン、*n*-ヘキサデシルアミン、*n*-ヘプタデシルアミン、*n*-オクタデシルアミン、*n*-エイコシルアミン、アミノメチルトリメチルシ

<http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/NS...> 2/4/2005

(38)

特開2003-268118

シル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリルの如き(メタ)アクリル酸エステル類、(i i i) 酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、(i v) アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの(メタ)アクリル酸誘導体、(v) ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類、(v i) ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類、(v i i) N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物、(v i i i) ふっ化ビニル、ふっ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、又はアクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸テトラフルオロプロピルなどのフッ素アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられ、これらは単独で使用しても良いし、また、2種以上を併用しても良い。

【手続修正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】また、カルボジイミド基と反応可能な熱可塑性樹脂粒子を作製する場合、前記に記述してあるように様々な合成方法、重合方法が用いられるが、塊状重合等のように無溶媒化での合成はもちろん、溶液重合等のような溶媒下での合成を挙げることができる。その具体的な重合溶媒として代表的なものを例示すると、水；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ペンシルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテ

ル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2、2-ジメチルブタン、2、3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2、2、3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブROMエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の窒素、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。特に制限されることは無く、重合方法の用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【手続修正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】さらに、粒子を作製する場合は、使用可能な重合方法に応じて(高分子)分散剤、安定剤、乳化剤及び界面活性剤等を適宜選択し使用しても良い。それらについて、具体的に代表的なものを例示すると、分散剤及び安定剤としては、ポリヒドロキシステレン、ポリスチレンスルホン酸、ビニルフェノール-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルフェノール-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のポリスチレン誘導体；ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポチエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体；ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル誘導体；セルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル



(39)

特開2003-268118

等のポリ酢酸ビニル誘導体；ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ-2-メチル-2-オキサゾリン等の含窒素ポリマー誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン誘導体等の各種疎水性又は親水性の分散剤、安定剤が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また、乳化剤（界面活性剤）としては、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサライド等のカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正内容】

【0066】熱可塑性樹脂又は粒子が溶解せず、カルボジイミド樹脂が溶解する溶媒は、水又は有機溶媒から選ばれる少なくとも一種の溶媒であり、使用するカルボジイミド樹脂及び添加量、熱可塑性樹脂（粒子）の種類及び含有する官能基の種類、使用用途等を考慮して、適宜選択すれば良い。その具体的な溶媒としては、水；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、1-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ペンシルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ペンタン、2-メチルブタン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、2,2,3-トリメチルペンタン、デカン、ノナン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、p-メンタン、ジシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、テトラブromエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルエーテル、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の脂肪酸類；ニトロプロペン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の窒素、窒素含有有機化合物類等が挙げられる。好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、水と低級アルコールの混合物、トルエン、ジメチルホルムアミド（DMF）、テトラヒドロフラン（THF）、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、アセトン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、シクロメタン、テトラクロロエチレンなどが挙げられ、さらに好ましくは、水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、水とメタノールやエタノールなどの低級アルコールとの混合物、トルエンなどである。これらは、特に制限されることは無く、使用用途に合った溶媒を、適宜選択すれば良い。また、これらは単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正内容】

【0070】【合成例1】4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以後HMDIと略称することもある）1200gとカルボジイミド化触媒（3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド【以下合成例において同じ】）6gを180℃で21時間反応させイソシアネート末端4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド樹脂（重合度=6）1027.3gを得た。これにトルエンを加えて樹脂濃度50重量%のカルボジイミド樹脂溶液を得た。カルボジイミド当量は、262であった。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正内容】

【0071】【合成例2】4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（HMDI）1000gとシク

(40)

特開2003-268118

ロヘキシリソシアネート106gとカルボジイミド化触媒11.1gを180℃で36時間反応させシクロヘキシル基末端カルボジイミド樹脂(重合度=10)919.4gを得た。これにトルエンを加えて樹脂濃度50重量%のカルボジイミド樹脂溶液を得た。カルボジイミド当量は、217であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正内容】

【0072】〔合成例3〕m-テトラメチルキシリレンジソシアネート(以後TMXDと略称することもある)1200gとカルボジイミド化触媒24gを180℃で26時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂(重合度=10)1003.3gを得た。これにトルエンを加えて樹脂濃度50重量%のカルボジイミド樹脂溶液を得た。カルボジイミド当量は、224であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0073

【補正方法】変更

【補正内容】

【0073】〔合成例4〕m-テトラメチルキシリレンジソシアネート(TMXD)1300gとカルボジイミド化触媒26gを180℃で40時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂(重合度=80)1068.5gを得た。これにトルエンを加えて樹脂濃度50重量%のカルボジイミド樹脂溶液を得た。カルボジイミド当量は、203であった。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正内容】

【0075】〔合成例6〕4,4'-ジフェニルメタンジソシアネート(以後MDI)1000gとフェニルイソシアネート238gとカルボジイミド化触媒2.5gをトルエン1018g中で70℃で5時間反応させカルボジイミド樹脂溶液(重合度=5)(樹脂濃度50重量%)を得た。カルボジイミド当量は、204であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0076

【補正方法】変更

【補正内容】

【0076】〔水溶性カルボジイミド化合物の合成〕

〔合成例7〕4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(HMDI)800gとカルボジイミド化触媒4gを180℃で21時間反応させイソシアネート末端4,4'-ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド樹脂(重合度=6)を得た。ついで得られたカルボジイミド樹脂684.8gと重合度m=12のポリオキシエチレンモノメチルエーテル488.5gを140℃で6時間反応させた。これに蒸留水782.2gを徐々に入れ淡黄色透明のカルボジイミド樹脂溶液(樹脂濃度60重量%)を得た。カルボジイミド当量は、448であった。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正内容】

【0077】〔合成例8〕m-テトラメチルキシリレンジソシアネート(TMXD)800gとカルボジイミド化触媒16gを180℃で20時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂(重合度=5)を得た。ついで得られたカルボジイミド樹脂679.8gとヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム177.1gを100℃で24時間反応させた。これに蒸留水571.3gを徐々に入れ黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液(樹脂濃度60重量%)を得た。カルボジイミド当量は、314であった。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0078

【補正方法】変更

【補正内容】

【0078】〔合成例9〕m-テトラメチルキシリレンジソシアネート(TMXD)800gとカルボジイミド化触媒16gを180℃で26時間反応させイソシアネート末端m-テトラメチルキシリレンカルボジイミド樹脂(重合度=10)を得た。ついで得られたカルボジイミド樹脂668.9gと重合度m=12のポリオキシエチレンモノメチルエーテル333.9gを140℃で6時間反応させた。これに蒸留水668.5gを徐々に入れ黄褐色透明のカルボジイミド樹脂溶液(樹脂濃度60重量%)を得た。カルボジイミド当量は、336であった。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正内容】

【0097】〔実施例1〕300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行いカル

(41)

特開2003-268118

ポリイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 8.0部  
 合成例1のカルボジイミド樹脂溶液 78.0部  
 トルエン 52.0部

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0099

【補正方法】変更

【補正内容】

【0099】（実施例2）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 7.0部  
 合成例2のカルボジイミド樹脂溶液 56.0部  
 トルエン 84.0部

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0101

【補正方法】変更

【補正内容】

【0101】（実施例3）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 10.0部  
 合成例3のカルボジイミド樹脂溶液 84.0部  
 トルエン 56.0部

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正内容】

【0103】（実施例4）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行いカルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

\*

試作粒子1 2.0部  
 合成例7のカルボジイミド樹脂溶液 28.0部  
 メタノール 77.0部  
 水 66.0部

【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正内容】

※

試作粒子1 5.0部  
 合成例8のカルボジイミド樹脂溶液 48.0部  
 メタノール 58.0部  
 水 39.0部

\* 試作粒子1 10.0部

合成例4のカルボジイミド樹脂溶液 56.0部

トルエン 84.0部

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正内容】

【0105】（実施例5）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 10.0部

合成例5のカルボジイミド樹脂溶液 60.0部

トルエン 90.0部

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0107

【補正方法】変更

【補正内容】

【0107】（実施例6）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

試作粒子1 8.0部

合成例6のカルボジイミド樹脂溶液 60.0部

トルエン 90.0部

【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正内容】

【0109】（実施例7）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

※【0111】（実施例8）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

(42)

特開2003-268118

【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0113

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0113】（実施例9）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

\*

試作粒子1	5.0部
合成例9のカルボジイミド樹脂溶液	52.0部
メタノール	62.0部
水	41.0部

【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0115

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0115】（実施例10）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

※

試作粒子1	7.0部
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液	43.0部
メタノール	52.0部
水	35.0部

【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0117

【補正方法】変更

【補正内容】

★【0117】（実施例11）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度35℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

★

試作粒子1	8.0部
合成例11のカルボジイミド樹脂溶液	62.0部
メタノール	43.0部
水	18.0部

【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

☆【0119】（実施例12）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

☆

試作粒子2	5.0部
合成例1のカルボジイミド樹脂溶液	72.0部
トルエン	48.0部

【手続補正32】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

◆【0121】（実施例13）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

◆

試作粒子2	5.0部
合成例2のカルボジイミド樹脂溶液	76.0部
トルエン	114.0部

【手続補正33】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0123】（実施例14）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

\*

試作粒子2	5.0部
合成例3のカルボジイミド樹脂溶液	78.0部

(43)

特開2003-268118

トルエン	52.0部
【手続補正34】	*【0125】(実施例15)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0125	
【補正方法】変更	
【補正内容】	*
試作粒子2	8.0部
合成例4のカルボジイミド樹脂溶液	46.0部
トルエン	69.0部
【手続補正35】	*【0127】(実施例16)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0127	
【補正方法】変更	
【補正内容】	※
試作粒子2	8.0部
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液	54.0部
トルエン	81.0部
【手続補正36】	★【0129】(実施例17)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0129	
【補正方法】変更	
【補正内容】	★
試作粒子2	8.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	46.0部
トルエン	69.0部
【手続補正37】	☆【0131】(実施例18)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0131	
【補正方法】変更	
【補正内容】	☆
試作粒子2	3.0部
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液	32.0部
水	158.0部
【手続補正38】	◆【0133】(実施例19)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0133	
【補正方法】変更	
【補正内容】	◆
試作粒子2	3.0部
合成例8のカルボジイミド樹脂溶液	43.0部
水	87.0部
【手続補正39】	*【0135】(実施例20)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正対象書類名】明細書	
【補正対象項目名】0135	
【補正方法】変更	
【補正内容】	*
試作粒子2	3.0部
合成例9のカルボジイミド樹脂溶液	58.0部
水	117.0部
【手続補正40】	【補正対象書類名】明細書

(44)

特開2003-268118

【補正対象項目名】0137

【補正方法】変更

【補正内容】

\* に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

【0137】（実施例21）300mlフラスコに下記\*

試作粒子2	5.0部
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液	62.0部
水	61.0部

【手続補正41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0139】（実施例22）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度25℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

※

試作粒子2	5.0部
合成例11のカルボジイミド樹脂溶液	95.0部
水	48.0部

【手続補正42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0141

【補正方法】変更

【補正内容】

★【0141】（実施例23）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

★

試作粒子3	4.0部
合成例1のカルボジイミド樹脂溶液	72.0部
トルエン	48.0部

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0143

【補正方法】変更

【補正内容】

☆【0143】（実施例24）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度70℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

☆

試作粒子3	5.0部
合成例4のカルボジイミド樹脂溶液	84.0部
トルエン	56.0部

【手続補正44】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0145

【補正方法】変更

【補正内容】

◆【0145】（実施例25）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

◆

試作粒子3	5.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	70.0部
トルエン	105.0部

【手続補正45】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0147

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0147】（実施例26）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

\*

試作粒子3	2.0部
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液	52.0部
水	103.0部

【手続補正46】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0149

【補正方法】変更

【補正内容】

【0149】（実施例27）300mlフラスコに下記

(45)

特開2003-268118

に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度20℃で約15時間加熱を行い、\*

試作粒子3 5.0部  
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液 62.0部  
水 61.0部

【手続補正47】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0151

【補正方法】変更

【補正内容】

※【0151】(実施例28)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

※

試作粒子4 3.0部  
合成例1のカルボジイミド樹脂溶液 122.0部  
トルエン 81.0部

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0153

【補正方法】変更

【補正内容】

★【0153】(実施例29)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

★

試作粒子4 4.0部  
合成例4のカルボジイミド樹脂溶液 78.0部  
トルエン 52.0部

【手続補正49】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0155

【補正方法】変更

【補正内容】

☆【0155】(実施例30)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

☆

試作粒子4 4.0部  
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液 80.0部  
トルエン 120.0部

【手続補正50】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正内容】

◆【0157】(実施例31)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

◆

試作粒子4 2.0部  
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液 72.0部  
水 143.0部

【手続補正51】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0159

【補正方法】変更

【補正内容】

\*【0159】(実施例32)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

\*

試作粒子4 4.0部  
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液 85.0部  
水 85.0部

【手続補正52】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0161

【補正方法】変更

【補正内容】

【0161】(実施例33)300mlフラスコに下記  
に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素  
気流下オイルバス温度55℃で約15時間加熱を行い、  
カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

(46)

特開2003-268118

試作粒子5	2.0部
合成例2のカルボジイミド樹脂溶液	84.0部
トルエン	126.0部
【手続修正53】	*【0163】（実施例34）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0163	気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	*
試作粒子5	2.0部
合成例3のカルボジイミド樹脂溶液	124.0部
トルエン	83.0部
【手続修正54】	*【0165】（実施例35）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0165	気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	※
試作粒子5	3.0部
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液	109.0部
トルエン	73.0部
【手続修正55】	★【0167】（実施例36）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0167	気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	★
試作粒子5	2.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液	68.0部
トルエン	102.0部
【手続修正56】	☆【0169】（実施例37）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0169	気流下オイルバス温度105℃で約15時間加熱を行
【補正方法】変更	い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	☆
試作粒子6	2.0部
合成例1のカルボジイミド樹脂溶液	112.0部
トルエン	75.0部
【手続修正57】	◆【0171】（実施例38）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0171	気流下オイルバス温度110℃で約15時間加熱を行
【補正方法】変更	い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	◆
試作粒子6	2.0部
合成例3のカルボジイミド樹脂溶液	128.0部
トルエン	85.0部
【手続修正58】	*【0173】（実施例39）300mlフラスコに下記
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素
【補正対象項目名】0173	気流下オイルバス温度100℃で約15時間加熱を行
【補正方法】変更	い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】	*
試作粒子6	2.0部
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液	94.0部



(47)

特開2003-268118

トルエン		63.0部	
【手続補正59】		*【0175】（実施例40）300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書		に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0175		気流下オイルバス温度100℃で約15時間加熱を行	
【補正方法】変更		い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	*		
試作粒子7		3.0部	
合成例5のカルボジイミド樹脂溶液		134.0部	
トルエン		89.0部	
【手続補正60】		*【0177】（実施例41）300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書		に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0177		気流下オイルバス温度95℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更		カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	※		
試作粒子7		2.0部	
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液		112.0部	
トルエン		112.0部	
【手続補正61】		★【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書		【0179】（比較例9）300mlフラスコに下記に	
【補正対象項目名】0179		示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子8	
【補正方法】変更	★	がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		8.0部	
合成例1のカルボジイミド樹脂溶液		30.0部	
トルエン		120.0部	
【手続補正62】		☆【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書		【0180】（比較例10）300mlフラスコに下記	
【補正対象項目名】0180		に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子	
【補正方法】変更	☆	8がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		8.0部	
合成例2のカルボジイミド樹脂溶液		24.0部	
トルエン		96.0部	
【手続補正63】		◆【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書		【0181】（比較例11）300mlフラスコに下記	
【補正対象項目名】0181		に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子	
【補正方法】変更	◆	8がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		8.0部	
合成例3のカルボジイミド樹脂溶液		24.0部	
トルエン		96.0部	
【手続補正64】		*【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書		【0182】（比較例12）300mlフラスコに下記	
【補正対象項目名】0182		に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子	
【補正方法】変更	*	8がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		10.0部	
合成例4のカルボジイミド樹脂溶液		22.0部	
トルエン		88.0部	
【手続補正65】		※【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書		【0183】（比較例13）300mlフラスコに下記	
【補正対象項目名】0183		に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子	
【補正方法】変更	※	8がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		10.0部	

(48)

特開2003-268118

合成例5のカルボジイミド樹脂溶液		22.0部
トルエン		88.0部
【手続補正66】	*【補正内容】	
【補正対象書類名】明細書	【0184】(比較例14)300mlフラスコに下記	
【補正対象項目名】0184	に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、試作粒子	
【補正方法】変更	* 8がトルエンに溶解してしまった。	
試作粒子8		10.0部
合成例6のカルボジイミド樹脂溶液		22.0部
トルエン		88.0部
【手続補正67】	※【0185】(比較例15)300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0185	気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	※	
試作粒子8		6.0部
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液		25.0部
メタノール		95.0部
水		31.0部
【手続補正68】	★【0187】(比較例16)300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0187	気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	★	
試作粒子8		8.0部
合成例8のカルボジイミド樹脂溶液		23.0部
メタノール		88.0部
水		29.0部
【手続補正69】	☆【0189】(比較例17)300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0189	気流下オイルバス温度65℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	☆	
試作粒子8		8.0部
合成例9のカルボジイミド樹脂溶液		25.0部
メタノール		95.0部
水		31.0部
【手続補正70】	◆【0191】(比較例18)300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0191	気流下オイルバス温度35℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】	◆	
試作粒子8		10.0部
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液		25.0部
メタノール		95.0部
水		31.0部
【手続補正71】	【0193】(比較例19)300mlフラスコに下記	
【補正対象書類名】明細書	に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素	
【補正対象項目名】0193	気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、	
【補正方法】変更	カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。	
【補正内容】		

(49)

特開2003-268118

試作粒子8	8.0部	
合成例11のカルボジイミド樹脂溶液	25.0部	
メタノール	95.0部	
水	31.0部	
【手続補正72】		球状粒子合成例2の粒子溶液 30.0部
【補正対象書類名】明細書		合成例7のカルボジイミド樹脂溶液 74.7部
【補正対象項目名】0198		メタノール 67.2部
【補正方法】変更		水 37.3部
【補正内容】		【手続補正76】
【0198】(評価試験1)300mlフラスコに、実施例1~41及び比較例1~19の粒子各1gと下記記載の水及び有機溶媒100mlを入れ、室温で30分攪拌した後、目視で耐溶剤性の確認を行った。また、SEM(日立製 S-2150)により形状の確認を行った。それらの評価結果を表5、表6に示す。		【補正対象書類名】明細書
【手続補正73】		【補正対象項目名】0218
【補正対象書類名】明細書		【補正方法】変更
【補正対象項目名】0212		【補正内容】
【補正方法】変更		【0218】(実施例45)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】		球状粒子合成例2の粒子溶液 30.0部
【0212】(実施例42)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度40℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。		合成例8のカルボジイミド樹脂溶液 65.5部
球状粒子合成例1の粒子 5.0部		メタノール 78.6部
合成例7のカルボジイミド樹脂溶液 65.0部		水 52.4部
メタノール 109.2部		【手続補正77】
水 20.8部		【補正対象書類名】明細書
【手続補正74】		【補正対象項目名】0220
【補正対象書類名】明細書		【補正方法】変更
【補正対象項目名】0214		【補正内容】
【補正方法】変更		【0220】(実施例46)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正内容】		球状粒子合成例3の粒子 8.0部
【0214】(実施例43)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度25℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。		合成例1のカルボジイミド樹脂溶液 68.2部
球状粒子合成例1の粒子 8.0部		トルエン 102.3部
合成例10のカルボジイミド樹脂溶液 37.0部		【手続補正78】
メタノール 62.2部		【補正対象書類名】明細書
水 11.8部		【補正対象項目名】0222
【手続補正75】		【補正方法】変更
【補正対象書類名】明細書		【補正内容】
【補正対象項目名】0216		【0222】(実施例47)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。
【補正方法】変更		球状粒子合成例3の粒子 8.0部
【補正内容】		合成例3のカルボジイミド樹脂溶液 58.2部
【0216】(実施例44)300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度45℃で約15時間加熱を行い、カルボジイミド含有架橋粒子溶液を作製した。		トルエン 135.8部
		【手続補正79】
		【補正対象書類名】明細書
		【補正対象項目名】0224
		【補正方法】変更
		【補正内容】

(50)

特開2003-268118

【0224】（実施例48）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボシイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子 10.0部  
合成例6のカルボシイミド樹脂溶液 66.4部  
トルエン 99.6部

【手続補正80】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0226

【補正方法】変更

【補正内容】

【0226】（実施例49）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度60℃で約15時間加熱を行い、カルボシイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子溶液 30.0部  
合成例8のカルボシイミド樹脂溶液 63.8部  
メタノール 76.6部  
水 51.1部

【手続補正81】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0228

【補正方法】変更

【補正内容】

【0228】（実施例50）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボシイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例3の粒子溶液 40.0部  
合成例10のカルボシイミド樹脂溶液 57.5部  
メタノール 56.4部  
水 1.2部

【手続補正82】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0230

【補正方法】変更

【補正内容】

【0230】（比較例24）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込んだが、粒子が凝集してしまった。 \*

\* 球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例5のカルボシイミド樹脂溶液 30.5部  
トルエン 122.1部

【手続補正83】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0231

【補正方法】変更

【補正内容】

【0231】（比較例25）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度50℃で約15時間加熱を行い、カルボシイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例7のカルボシイミド樹脂溶液 43.3部  
メタノール 72.8部  
水 13.9部

【手続補正84】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0233

【補正方法】変更

【補正内容】

【0233】（比較例26）300mlフラスコに下記に示した割合の混合物を一括して仕込み、攪拌機で窒素気流下オイルバス温度30℃で約15時間加熱を行い、カルボシイミド含有架橋粒子溶液を作製した。

球状粒子合成例4の粒子 10.0部  
合成例10のカルボシイミド樹脂溶液 20.6部  
メタノール 77.5部  
水 24.9部

【手続補正85】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0238

【補正方法】変更

【補正内容】

【0238】（評価試験3）評価試験1と同様に300mlフラスコに実施例42～50及び比較例20～26の粒子各1gと前記記載の水及び有機溶媒100mlを入れ、室温で30分間攪拌した後、耐溶剤性の確認を行った。また、SEM（日立製 S-2150）により形状の確認を行った。それらの評価結果を表11に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターマコード（参考）

C 09 J 201/00

C 09 J 201/00

// C 09 D 179/00

C 09 D 179/00

C 09 J 179/00

C 09 J 179/00

C 08 L 101/00

C 08 L 101/00

(51)

特開2003-268118

(72)発明者 早川 和寿  
千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清  
紡績株式会社研究開発センター内

Fターム(参考) 4F070 AA18 AA26 AA29 AC45 AC89  
AE08 D601 D603 DC12 DC13  
4J038 D3002 EA011 GA03 GA06  
GA09 GA12 J818 KA03 MA02  
4J040 GA05 GA07 GA13 GA24 HC16  
KA16